Enzyklopädie der technischen Chemie

Unter Mitwirkung von Fachgenossen

herausgegeben von

Professor Dr. Fritz Ullmann

Genf

Zweite, völlig neubearbeitete Auflage

Dritter Band

Calciumcyanamid — Druckerei

Mit 242 Textbildern

Urban & Schwarzenberg

Berlin N24
Friedrichstraße 105 b

1929

Wien I
Mahlerstraße 4

Druck: Christoph Reisser's Söhne, Wien V.

Zusammenfassende Übersicht

der im dritten Bande der „Enzyklopädie der technischen Chemie" (zweite Auflage) enthaltenen umfangreicheren Abhandlungen mit ihren Verfassern.

Calciumcyanamid ✦ Direktor Dr. *C. Krauss*†, Köln, Dr. *R. Pohland*, Köln, und Prof. Dr. *F. Ullmann*, Genf.

Calciumverbindungen ✦ Dipl.-Ing. Dr.-Ing. *H. Brückner*, Mülheim-Ruhr.

Calciumhypochlorit ✦ Prof. Dr. *H. Ditz*, Prag.

Calciumnitrat ✦ Dr. *C. Eyer*, Ludwigshafen a. Rh.

Caledon-Farbstoffe ✦ Prof. Dr. *F. Ullmann*, Genf.

Campher ✦ Prof. Dr. *F. Ullmann*, Genf, und Dr. *G. Cohn*, Berlin.

Campherersatzmittel ✦ Prof. Dr. *M. Margosches*†, Brünn.

Camphersäure ✦ Dr. *G. Cohn*, Berlin.

Caprinsäure - Capronsäure - Caprylalkohol - Caprylsäure ✦ Dr. *A. Szameitat*, Engen in Baden.

Carbazol ✦ Dr. *G. Cohn*, Berlin.

Carbide ✦ Priv.-Doz. Dr. *H. Danneel*, Münster i. W.

Carbolineum ✦ Prof. Dr. *F. Frank*, Berlin.

Carbonsäuren - Carosche Säure ✦ Dr. *G. Cohn*, Berlin.

Casein ✦ Direktor Dr. *A. Bartels*, Harburg a. d. Elbe.

Catechu - Catgut ✦ Dr. *G. Cohn*, Berlin.

Cellarius-Turills ✦ Dr. *H. Rabe*, Berlin.

Cellit - Cellon-Lacke ✦ Dr. *A. Eichengrün*, Berlin.

Celluloid ✦ Dr. *R. Müller*, Mannheim.

Cellulose ✦ Prof. Dr. *C. G. Schwalbe*, Elberswalde.

Cellulosehydrat-Folien ✦ Dipl.-Ing. *R. Weingand*, Walsrode (Hannover).

Ceritmetalle und pyrophore Legierungen ✦ Dr.-Ing. *H. Beck*, Berlin.

Cetylalkohol ✦ Dr. *A. Szameitat*, Engen in Baden.

Chinaalkaloide ✦ Priv.-Doz. Dr. *H. Emde*, Basel.

Chinagras ✦ Prof. Dr. *E. Grandmougin*, Paris.

Chinaldin - Chinasäure - Chinolin ✦ Dr. *G. Cohn*, Berlin.

Chinolinfarbstoffe ✦ Dr. *A. Krebser*, Basel.

Chinolingelb - Chinone ✦ Dr. *G. Cohn*, Berlin.

Chinonimidfarbstoffe ✦ Dr. *A. Krebser*, Basel.

Chlor ✦ Prof. Dr. *H. Ditz*, Prag.

Chloral ✦ Dr. *G. Cohn*, Berlin, und Dr. *A. Hempel*, Leipzig.

Chloralkali-Elektrolyse ✦ Priv.-Doz. Dr. *H. Danneel*, Münster i. W.

Technik der Chloralkali-Elektrolyse ✦ Prof. Dr. *J. Billiter*, Wien.

Chlorate und Perchlorate ✦ Ing. *G. Angel*, Stockholm, und Ing. *J. Gelhaar*, Ljungawerk (Schweden).

Chlorbleichlaugen ✦ Prof. Dr. *J. Billiter*, Wien, und Prof. Dr. *E. Ristenpart*, Chemnitz.

Chlorhydrine - Chlorieren ✦ Dr. *G. Cohn*, Berlin.

Chlorkalk ✦ Prof. Dr. *H. Ditz*, Prag.

Technische Herstellung ✦ Ing. *G. Angel*, Stockholm.

Chlorkohlenoxyd - Chlorkohlensäureester ✦ Dr. *G. Cohn*, Berlin.

Chloroform ✦ Dr. *G. Cohn*, Berlin, und Dr *A.. Hempel*, Leipzig.

Chlorsäuren - Cholesterin - Cholin - Chrom ✦ Dr. *G. Cohn*, Berlin.
Chromfarben ✦ Dr. *F. Kalkow*, Offenbach am Main.
Chromverbindungen ✦ Dr. *F. Klaus*, Herzberg (Elster).
Citometer ✦ Dr. *H. Rabe*, Berlin.
Citronensäure ✦ Dr. *Th. Geuther*, Oranienburg.
Cocaalkaloide - Colchicin - Coniin ✦ Priv.-Doz. Dr. *H. Emde*, Basel.
Crotonaldehyd - Crotonöl - Cumaron - Cumaronharz ✦ Dr. *G. Cohn*, Berlin.
Cupren ✦ Dr. *G. Cohn*, Berlin, und Priv.-Doz. Dr. *H. Danneel*, Münster i. W.
Cyanverbindungen ✦ Dipl.-Ing. Dr. *W. Bertelsmann* und Dr.-Ing. *F. Schuster*, Berlin.
Cyanurchlorid ✦ Dr. *G. Cohn*, Berlin.
Cyclohexanol - Cyclohexanon - Cymol ✦ Dr. *G. Cohn*, Berlin.

Dachanstrichmittel - Dachpappe ✦ Prof. Dr. *F. Frank*, Berlin.
Dampferzeuger ✦ Ober-Ing. Dipl.-Ing. *F. Barth*, München.
Dampffässer ✦ Dr. *H. Rabe*, Berlin.
Dauerwäsche ✦ Dr. *A. Eichengrün*, Berlin.
Degras ✦ Dr. *A. Eisenstein*, Wien.
Dehydrothio-p-toluidin ✦ Dr. *G. Cohn*, Berlin.
Denitrieranlagen - Densimeter ✦ Dr. *H. Rabe*, Berlin.
Desinfektion und Desinfektionsmittel ✦ Prof. Dr. *H. Schlossberger*, Berlin.
Destillation ✦ Ing. *O. Pampe*, Halle a. S.
Dextrin ✦ Dr. *O. Wolff*, Berlin.
Dialyse ✦ Dr.-Ing. Dr. phil. *J. Reitstötter*, Berlin.
Diastatische Malzextrakte ✦ Dr. *A. Hesse*, München, und Dr. *E. Jacoby*, Berlin.
Diäthylbarbitursäure ✦ Dr. *M. Dohrn*, Berlin.
Diazomethan - Diazotieren - Diazoverbindungen ✦ Dr. *G. Cohn*, Berlin.
Dichtungen und Dichtungsmaterialien ✦ Dr. *H. Rabe*, Berlin.
Digitalisglucoside ✦ Dr. *K. Westphal*, Göttingen.
Digitalispräparate ✦ Dr. *M. Dohrn*, Berlin.
Dioxan - Dioxyweinsäure ✦ Dr. *G. Cohn*, Berlin.
Dissipatoren ✦ Dr. *H. Rabe*, Berlin.
Dissoziation ✦ Priv.-Doz. Dr. *H. Danneel* Münster i. W.
Drogen ✦ Dr. *H. Vogtherr*, Berlin.
Druckerei ✦ Prof. Dr. *E. Grandmougin*, Paris.

Außerdem enthält der Band noch — neben den Hinweisen auf andere Stichworte — eine Reihe von kleineren Beiträgen; solche allgemein physikalischen Inhaltes sind von Prof. Dr. *K. Arndt*, Berlin, die Arzneimittel von Dr. *M. Dohrn*, Berlin, alle Farbstoffe von Prof. Dr. *E. Ristenpart*, Chemnitz, die Legierungen von Direktor Dr.-Ing. *E. H. Schulz*, Dortmund, verfaßt.

C

Vgl. auch unter K, Sch, Tsch und Z

(Fortsetzung)

Calciumcyanamid, Kalkstickstoff, Stickstoffkalk, $Ca=N\cdot CN$, ist das normale Salz des Cyanamids, $NH_2\cdot CN$ (s. d. unter Cyanverbindungen).

Geschichtliches. Calciumcyanamid wurde zuerst 1878 durch G. MEYER (*Journ. prakt. Chem.* [2] **18**, 425) dargestellt, der rohes Melam, erhalten aus den Rückständen der Herstellung von Schwefelharnstoff aus Rhodanammonium, mit gepulvertem gebrannten Kalk glühte.

H. MOISSAN fand 1894, daß reines Calciumcarbid selbst bei 1200° mit trockenem, reinem Stickstoff nicht zu reagieren vermag (*Compt. rend. Acad. Sciences* **118**, 503 [1894]). Ein Jahr später beobachteten jedoch A. FRANK und N. CARO, daß Bariumcarbid, mit Kali, Pottasche und Kohle gemischt, Stickstoff aufnimmt, wenn man über das glühende Gemisch Wasserdampf und Stickstoff leitet. Hierauf ließen sie sich in dem *D. R. P.* 88363 ein Verfahren schützen zur „Darstellung von Cyanverbindungen durch Einwirkung von Stickstoff und Wasserdampf auf die Carbide der Erdalkalien". Dieses Verfahren mußte in praxi geringe Ausbeuten liefern, da ja der Wasserdampf die Carbide zerstört. So war es nicht weiter verwunderlich, daß die von FRANK und CARO angestellten Versuche in einer Anlage, die ihnen die DYNAMIT-A.-G. VORM. ALFRED NOBEL & CO., Hamburg, eingerichtet hatte, keine Erfolge erzielten, weil die Stickstoffaufnahme — zumal beim Calciumcarbid — durchaus ungenügend blieb; auch der Vorschlag, statt des Stickstoffs Ammoniak oder Stickoxyd anzuwenden (*D. R. P.* 92587), war für die praktische Ausführung wertlos, da die Anwendung dieser Gase die billige Gewinnung von Stickstoffverbindungen aus der Luft illusorisch machte.

Mittlerweile war es A. FRANK gelungen, als Mitarbeiter die Herren H. MEHNER, F. ROTHE und H. FREUDENBERG zu gewinnen. Zur gleichen Zeit nämlich, als die Hamburger Versuchsanlage in Betrieb war, machte H. MEHNER, in Verbindung mit SIEMENS & HALSKE in Berlin und SCHLUTIUS in Trotha bei Halle, Versuche zur Bindung des atmosphärischen Stickstoffs, über die G. ERLWEIN berichtet hat (*Ztschr. angew. Chem.* **1903**, 520, 533, 537). Obgleich die MEHNERschen Versuche kein praktisches Resultat gezeitigt hatten, so ergab sich aus den Arbeiten dennoch eine ganze Reihe wichtiger Beobachtungen, die, als sich A. FRANK zur Fortführung der Hamburger Versuche an SIEMENS & HALSKE (s. S. 2) wendete, für die Weiterentwicklung der Versuche von FRANK und CARO von großer Bedeutung wurden.

Schon im Winter 1895/96 hatte sich F. ROTHE (*Ztschr. angew. Chem.* **1903**, 658) bei der Firma A. BERINGER & SÖHNE, Charlottenburg, mit der Einwirkung von Stickstoff auf die Carbide beschäftigt und dabei gefunden, daß es — im Gegensatz zu den Angaben CAROS — für die Erzeugung von Carbid-Stickstoff-Verbindungen wichtig ist, reinen und möglichst trockenen Stickstoff anzuwenden. Die von der Firma A. BERINGER & SÖHNE daraufhin nachgesuchte *D. P. a.* B 20334 wurde jedoch nich erteilt. Mit Zustimmung seiner Firma trat nun F. ROTHE in die Dienste von A. FRANK, um die Hamburger Versuche fortzusetzen. Im Verlauf seiner Arbeiten gelang ihm

als erstem im Frühjahr 1898 der Nachweis, daß sich bei der Einwirkung von reinem Stickstoff auf die Carbide der alkalischen Erden nicht Cyanide — wie FRANK und CARO bisher angenommen hatten —, sondern hauptsächlich Cyanamidverbindungen bilden; er stellte fest, daß die Entstehung von Calciumcyanamid bei 1000—1100° erfolgt nach der Gleichung: $CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$.

Die Resultate seiner Forschungsergebnisse sind in der von ihm nachgesuchten *D. P. a.* R 97670 enthalten, aus der nachstehende Sätze im Wortlaut angeführt seien:

„Die zur Reaktion erforderliche Temperatur ist für jedes Kohlenstoffmetall verschieden und kann leicht durch Versuche ermittelt werden; z. B. liegt dieselbe für Bariumcarbid bei 700—800°, bei Calciumcarbid dagegen bei 1000—1100°. Der Stickstoff muß rein verwandt werden, also ohne nennenswerte Beimengungen von Kohlenoxyd, Kohlensäure oder Wasserdampf, weil letztere durch ihre zersetzende Wirkung auf das Carbid die Ausbeute herunterdrücken würden. Die Aufnahme des Stickstoffes durch Carbidmetalle erfolgt lebhaft und ist quantitativ genau entsprechend dem Gehalt an Kohlenstoffmetall des angewandten Carbids, sofern nur die jedem Carbidmetall entsprechende Reaktionstemperatur eingehalten wird. Behufs praktischer Ausführung des Verfahrens erhitzt man das fein gemahlene Carbid in flacher, nicht zu hoher Schicht in eisernen oder Schamotteretorten auf die erforderliche Temperatur und leitet Stickstoff über. Nach Verlauf mehrerer Stunden ist die Stickstoffaufnahme vollendet."

Infolge seines Anstellungsvertrages war ROTHE gezwungen, die Erfindung an FRANK abzutreten (FRANK und CARO, *D. R. P.* 108 971; auch die *D. R. P.* 116 087 und 116 088 enthalten im wesentlichen die Ergebnisse der ROTHEschen Entdeckungen).

Nach Einstellung der Versuchsarbeiten bei der DYNAMIT-AKTIEN-GESELLSCHAFT in Hamburg gründete FRANK im Juli 1899 zusammen mit der SIEMENS & HALSKE A.-G., der DEUTSCHEN BANK und der *Scheideanstalt* die CYANID-GESELLSCHAFT, die in Frankfurt a. M. bei der *Scheideanstalt* in der sog. FRANKschen Versuchsstation die Arbeiten zur Herstellung von Cyaniden aus Bariumcarbid und von Mitte 1900 an aus cyanisiertem Calciumcarbid vornahm. Dabei faßte ALBERT R. FRANK, der Sohn von ADOLPH FRANK, der bei den Versuchsarbeiten der CYANID-GESELLSCHAFT mitwirkte, Mitte Januar 1901 den Gedanken, das Calciumcyanamid als Düngemittel[1] zu verwenden; den gleichen Vorschlag machte dann unabhängig davon und einige Wochen darnach der Chemiker der *Scheideanstalt*, H. FREUDENBERG, der die Versuchsanlage leitete. Die Anmeldung erfolgte auf die Namen FRANK und FREUDENBERG, und das darauf erteilte „Düngemittelpatent" (*D. R. P.* 152 260) wurde ebenso wie alle früheren Patente der Erfinder später auf die CYANID-GESELLSCHAFT übertragen.

Inzwischen hatte 1901 F. E. POLZENIUSS, damals Chemiker der in Liquidation getretenen AKKUMULATOREN-WERKE POLACK, Frankfurt a. M., das spätere *D. R. P.* 163 320 angemeldet. Es war POLZENIUSS gelungen, die bisher notwendige Reaktionstemperatur von 1100° um 400—500° zu erniedrigen, indem er den gepulverten Carbiden hochcalcinierte Chloride, insbesondere Chlorcalcium, beimischte. Die Erfindung von POLZENIUSS, die sich auf eine Reihe von Laboratoriumsversuchen gründete, gelangte als Patentanmeldung in die Hände von C. KRAUSS, der im Verein mit seinen Mitarbeitern (G. WEISS, W. SCHEUER und P. STAEHELIN) diese Erfindung zur Großindustrie entwickelte, so daß man mit Recht von dem Verfahren „POLZENIUSS-KRAUSS" sprechen kann.

Die Arbeiten von FRANK und CARO und ihren verschiedenen Mitarbeitern hatten bisher zu einer billigen Darstellung von Calciumcyanamid im großen nicht führen können, weil kein geeignetes Material auffindbar war, welches auf die Dauer die Beanspruchung durch die hohen Temperaturen von über 1000°, welche das Arbeiten nach FRANK-CARO verlangt, aushielt. Wohl haben FRANK und CARO eine Reihe von Versuchen unternommen — die ihren Niederschlag in verschiedenen Patenten fanden —, die Reaktionstemperatur des Einwirkungsprozesses von Stickstoff auf Calciumcarbid herabzusetzen; aber POLZENIUSS blieb es vorbehalten, durch das obengenannte Patent einen durchschlagenden Erfolg zu erzielen, so daß es der Inhaberin des POLZENIUSSschen Patentes, der GESELLSCHAFT FÜR STICKSTOFFDÜNGER,

[1] Nach Mitteilung von Herrn ALBERT R. FRANK auf Grund der Akten.

Westeregeln, zuerst gelang, Kalkstickstoff in großen Quantitäten der Landwirtschaft als Düngemittel zuzuführen, u. zw. geschah dies im Jahre 1905.

Im Jahre 1902 erklärte die *Scheideanstalt* ihr Desinteressement[1] an den Arbeiten der CYANID-GESELLSCHAFT, und ihre Anteile gingen an die anderen Gesellschafter der CYANID-GESELLSCHAFT über. Infolgedessen wurde der Betrieb der CYANID-GESELLSCHAFT von Frankfurt a. M. nach Berlin verlegt und der Leitung von M. VOIGT und ALBERT R. FRANK unterstellt. Auf Grund der daselbst im Jahre 1902–1904 durchgeführten Arbeiten wurde 1905 in Piano d'Orta (Italien), deren Betriebsleitung M. VOIGT übernahm, eine Kalkstickstoffabrik errichtet und in der nach dem sog. thermischen Verfahren in von außen geheizten Retorten Calciumcyanamid für Düngezwecke hergestellt wurde.

Einen weiteren großen Fortschritt für die technische Gewinnung des Calciumcyanamids bildete das sog. Initialzündungsverfahren (*D. R. P.* 227854 der CYANID-GESELLSCHAFT), welches gleichfalls in der Versuchsanlage in der CYANID-GESELLSCHAFT in Berlin im Jahre 1905 vorgeschlagen und angemeldet wurde. Dieses Verfahren ermöglichte es FRANK und CARO in ihren inzwischen gegründeten Fabriken, zu einem geregelten und leistungsfähigen Betrieb zu kommen.

In der Folgezeit entstand in allen Teilen der Welt eine große Anzahl von Kalkstickstoffanlagen, die in der Hauptsache nur nach den beiden genannten Verfahren arbeiten; in weitem Abstande folgt das Öfen besonderer Konstruktion verwendende CARLSON-Verfahren (s. später), welches nur in den nordischen Ländern einige Bedeutung erlangt hat.

Für die Fabrikation von Kalkstickstoff ist billiges Calciumcarbid die Grundbedingung. In dem Glauben, daß nur auf Grund billiger Wasserkräfte eine rationelle Carbidfabrikation möglich sei, wurden die ersten, von FRANK und CARO bzw. der CYANID-Gruppe ins Leben gerufenen Kalkstickstoffabriken fast alle an Wasserkräfte angegliedert, und da Deutschland an solchen Wasserkräften leider sehr arm ist, so ist bedauerlicherweise diese ursprünglich rein deutsche Erfindung in die Hände von Ausländern gekommen. Zu spät hat man erkannt, daß unter Berücksichtigung der lokalen Verhältnisse auch andere Energiequellen eine rentable Carbidgewinnung ermöglichen.

Vor dem Kriege bestanden in Deutschland seitens der FRANK-CARO-Gruppe nur die 1908 gegründeten BAYERISCHEN STICKSTOFFWERKE mit dem Werk Trostberg an der Alz (Oberbayern); die OSTDEUTSCHEN KALKSTICKSTOFFWERKE der BRANDENBURGISCHEN CARBIDWERKE sind bald wieder stillgelegt worden. Erst im Kriege (1915) entstanden unter der Leitung der BAYERISCHEN STICKSTOFFWERKE die mit Reichsmitteln gegründeten Werke in Piesteritz bei Wittenberg und Chorzow (Oberschlesien); diese wurden im Jahre 1920 in Aktiengesellschaften umgewandelt. Das Werk Chorzow ist 1922 von Polen annektiert worden.

Die von der WESTEREGELN-Gruppe errichteten Kalkstickstoffwerke stellten erstmalig das benötigte Carbid in großem Maßstabe mittels Dampfkraft her. Die zuerst bestehende Versuchsfabrik in Westeregeln ist stillgelegt worden, ebenso nach dem Kriege das Werk in Groß-Kayna, welches seine Energie durch Verbrennen sächsischer Braunkohle gewann. Das Werk der A.-G. FÜR STICKSTOFFDÜNGER in Knapsack wurde 1906/07 erbaut und kam bereits 1907 in Betrieb; die nötige elektrische Energie liefern die in der Nähe gelegenen, im Tagebau betriebenen Braunkohlengruben. Während des Krieges kam das von den ELEKTRIZITÄTS-WERKEN LONZA A.-G., Basel (Schweiz), in Waldshut (Baden) errichtete Werk hinzu, das wiederum mit Wasserkräften arbeitet.

[1] Alle obenerwähnten verwickelten Patentverhältnisse und Streitigkeiten zwischen den Erfindern sind ausführlich behandelt in „Salpeter und sein Ersatz“ von K. W. JURISCH, wo auch ein außerordentlich eingehender Literaturnachweis gegeben wird; vgl. auch *Chemische Ind.* 38, 308, 445, 446.

Die Kalkstickstoffindustrie erhielt durch den Krieg in allen Ländern bedeutende Förderung, da das zur Salpetersäureherstellung benötigte Ammoniak leicht aus Kalkstickstoff zu gewinnen ist.

Darstellung. Die technische Herstellung des Calciumcyanamids erfolgt nach den Verfahren von FRANK-CARO, POLZENIUSS-KRAUSS und CARLSON.

Darstellung nach FRANK-CARO.

Die Grundlage für die Gewinnung von Kalkstickstoff nach FRANK-CARO bildet das schon erwähnte „Initialzündungspatent" *D. R. P.* 227 854. Hiernach wird nur ein Teil des Carbids auf die nötige Reaktionstemperatur gebracht, während das übrige Carbid allein durch die frei werdende Reaktionswärme bis zur Reaktionstemperatur erhitzt wird. Die Einleitung der Reaktion kann durch „chemische oder mechanische Zündkörper" hervorgerufen werden; als solche werden unter anderem Aluminiumpulver und die elektrische Widerstandsheizung erwähnt. Nach dem *Zus. P.* 228 925 wird der Stickstoff in einer Richtung zugeführt, die entgegengesetzt ist der Richtung, in der die Reaktion fortschreitet. In dem zweiten *Zus. P.* 241 852 wird die vertikale Anordnung der Reaktionskammern und Heizkörper vorgeschlagen unter Benutzung von „Umhüllungen der Hohlräume aus dünnem Metallblech oder auch aus zerstörbaren organischen Stoffen". Eine Verbesserung des Verfahrens, speziell auch in bezug auf die Wärmeausnutzung, sollte das *D. R. P.* 326 613 der BAYERISCHEN STICKSTOFFWERKE bringen. Durch Einordnen von mehreren Einsätzen in den eigentlichen Reaktionsraum sollten größere Ofeneinheiten geschaffen werden; in der Praxis ist von der Durchführung des Verfahrens nichts bekannt geworden. Ein weiterer Vorschlag — *D. R. P.* 388 184 —, den Gehalt des Stickstoffs an Fremdgasen möglichst niedrig zu halten (0,5—2%), ist eigentlich selbstverständlich; er läuft darauf hinaus, einen Überschuß an Stickstoff zu verwenden. Im übrigen gibt Stickstoff, der 2% Verunreinigungen, z. B. Sauerstoff, enthält, sehr schlechte Ausbeuten; er muß wenigstens 99,7% N enthalten.

Das zur Herstellung des Kalkstickstoffs benötigte Carbid muß in feinpulverige Form gebracht werden; dies geschieht jetzt meist in Rohrmühlen (Abb. 1), die einen Durchsatz von 80—150 t Carbid gestatten. Um die Luftfeuchtigkeit und den

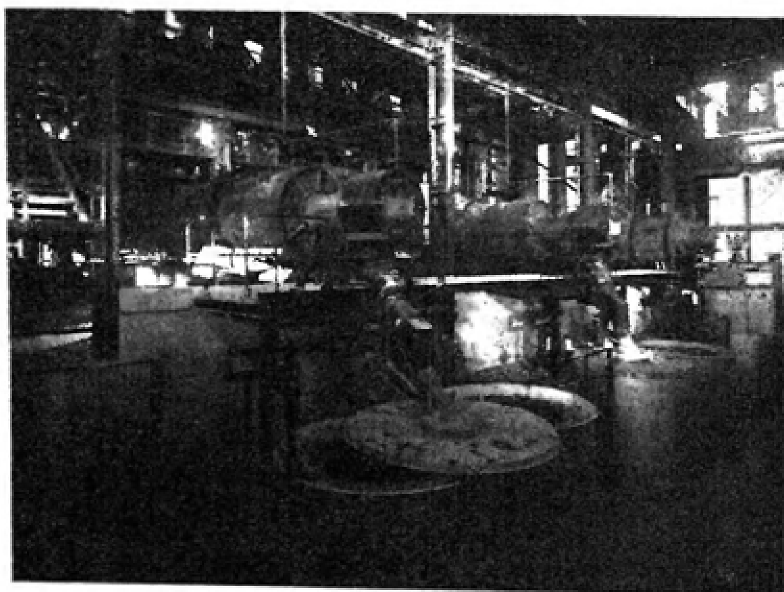


Abb. 1. Carbidmahlanlage mit davor stehenden Einsätzen der BAYERISCHEN STICKSTOFFWERKE-A.-G. in Trostberg.

gefährlichen Sauerstoff auszuschließen, die Explosionen verursachen könnten, wird die Vermahlung in Gegenwart von inerten Gasen, z. B. trockenem Stickstoff, vorgenommen (*D. R. P.* 211 067 der Cyanid-Gesellschaft). Von anderer Seite ist statt des Stickstoffs die Verwendung von Rauchgasen vorgeschlagen worden (*D. R. P.* 437 750).

Das Carbidpulver wird in Eisenblechzylinder von etwa 1 m^3 und mehr Fassungsraum eingefüllt, deren Boden und Wandungen vielfach durchlöchert sind, um dem Stickstoff ungehinderten Zutritt zu lassen. Durch einen Einsatz aus Wellpapier wird verhindert, daß das Carbidpulver durch die Löcher des Blechzylinders hindurchfällt. Einen solchen „Azotiereinsatz" stellt z. B. Abb. 2 dar (nach *D. R. P.* 300 696 der Firma E. Meck, Nürnberg). Der in der Mitte der Beschickung (s. Abb. 3) stehende Kohlestab *8* von etwa 10 *mm* Durchmesser ist von dem Carbid durch ein Papprohr getrennt, um beim Anheizen das Anbacken zu vermeiden; auch soll auf diese Weise der leicht zerbrechliche Kohlestab geschützt werden. Der gefüllte schwachkonische Eisenblechkorb *2* wird in einen zisternenähnlichen Raum *1* eingesetzt, der aus feuerfestem Material gemauert und mit einem Eisenpanzer versehen ist. Der Ofen wird nun mit einem Deckel *6* gasdicht verschlossen und unter Stickstoff gesetzt; dieser wird im allgemeinen nach dem Verfahren von Linde oder Claude gewonnen. Das Einleiten des Stickstoffs geschieht durch den Kanal *9* vom Boden her, so daß der Stickstoff gezwungen ist, das Carbid von unten nach oben zu durchströmen (*D. R. P.* 392 456 der Bayerischen Stickstoffwerke A.-G., Berlin). Die Abb. 4 zeigt eine ältere Anlage mit geschlossenen Azotierungsbehältern, daneben einen herausgehobenen, korbförmigen Einsatz; diese Form wird jedoch in modernen Fabriken kaum noch benutzt. Eine neuzeitliche Großanlage mit ihren zahlreichen Öfen wird in der Abb. 5 dargestellt (Ofenhalle der Bayerischen Stickstoffwerke A.-G. in Trostberg).

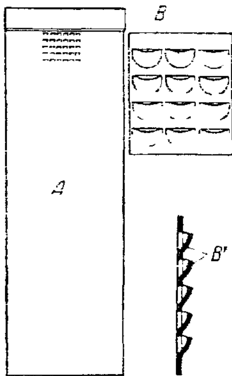


Abb. 2. Azotiereinsatz von E. Meck, Nürnberg. *A* Einsatz in Ansicht; *B* ein Stück der Einsatzwandung in größerem Maßstabe; *B'* Schnitt der Abb. *B*.

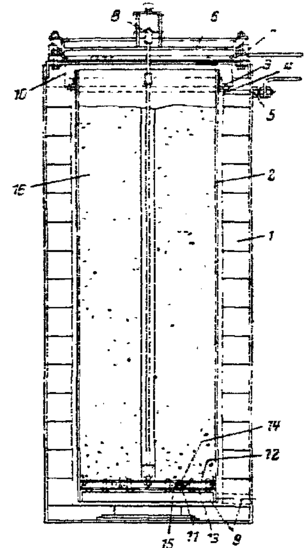


Abb. 3. Azotierungsbehälter nach *D. R. P.* 392 456. *1* Gemauerte Ofenwandung; *2* konischer Azotierungseinsatz, unten enger, oben erweitert; *3* Winkelring des Einsatzes; *4* Auflage für den Einsatz. *5* und *6* Deckel; *7* Stromzuführung; *8* Heizelektrode; *9* Kanal für *N*-Zuführung; *10* Kanal für *N*-Abführung; *11*, *12* Bodenplatten; *13*, *14* Gegenseitig versetzte Durchbohrungen der Bodenplatten; *15* Abschlußstoff (Koks, Kieselsteine, Kalkstücke); *16* Calciumcarbid.

Ist die Reaktion einmal eingeleitet, was durch Beheizen des Kohlewiderstandsstabes mit etwa 100 *Amp.* und 70 *V* auf über 1000° erreicht wird, so schreitet die Einwirkung des unter schwachem Überdruck (110 *mm* Wassersäule) stehenden Stickstoffs von selbst fort, da infolge der exothermen Reaktion sich nacheinander die ganze Masse auf Reaktionstemperatur erhitzt. Die Reaktionswärme ist bedeutend (s. später) und kann unter Umständen Rückzersetzung des gebildeten Calciumcyanamids und Schmelzen der Masse verursachen. Die zur Vermeidung dieser Übelstände vorgeschlagenen Zusätze inerter oder auflockernder Natur, wie Kohle oder Holz (*D. R. P.* 258 342 der Stickstoffwerke G. m. b. H., Berlin), werden in der Praxis nicht angewendet. Als einzigen Zusatz benutzen manche Anlagen den Flußspat in Mengen von 2—10%, der aber zum Beschleunigen der Reaktion dient. Während einiger Zeit wurde auch gemahlener Kalkstickstoff bei der Azotierung hinzugefügt.



Abb. 4. Geschlossene Azotierungsbehälter für CaC_2.
Links: Korb zur Aufnahme der Beschickung.

Nach etwa 12^h wird der Strom ausgeschaltet; die Reaktion geht ohne äußere Wärmezufuhr weiter und ist nach insgesamt $24-30^h$ zu Ende. In Trostberg, wo große $8-10$-*t*-Öfen benutzt werden, wird nur während 1^h angeheizt; die Azotierung ist ebenfalls in $24-30^h$ beendet, aber der Stromverbrauch entsprechend niedriger; er soll jetzt nur noch 0,4—0,5 *kWh* für die Aufnahme von je 1 *kg N* betragen. Nach der Azotierung werden die noch glühenden Einsätze herausgenommen und der Abkühlung in von der Luft abgeschlossenen Räumen überlassen. Das Ausbringen des Kalkstickstoffblockes aus dem Einsatz bereitet oft große Schwierigkeiten, weil das Eisen der Wandung mit der Füllung häufig fest verbacken ist; aus diesem Grunde verwendet man meist konische Einsätze. P. DIENEMANN (*D. R. P.* 309 173) will das Anbacken dadurch vermeiden, daß der nicht ganz gefüllte, mit einem Deckel versehene Einsatz sogleich nach dem Herausholen aus dem Ofen in noch glühendem Zustande umgestürzt wird, wodurch sich der Block von der Wandung loslöst und auf den Deckel fällt.

Das Material der Blecheinsätze (Abb. 2 und 3) sowie der eisernen Azotierungskörbe (Abb. 4) wird durch die Erhitzung auf 1000° aufgekohlt, verändert seine Struktur und wird kaltbrüchig, so daß diese Einsätze nach kurzer Zeit nicht mehr zu gebrauchen sind. Um die immerhin erheblichen Kosten für diese Einsätze zu vermeiden, ist man neuerdings dazu übergegangen, ohne Einsätze zu azotieren, wodurch es auch möglich wird, größere Azotierungsöfen zu verwenden, die etwa 5—8 *t* Carbid fassen. Die Arbeitsweise ist etwa folgende:

Ein geschlossener Blechzylinder, der einen abnehmbaren Boden hat, wird mit Wellpappe ausgekleidet und in die Mitte ein Rohr aus Wellpappe zur Aufnahme der Heiz-Elektrode gestellt. Der Einsatz wird mit geeignet zerkleinertem Carbid gefüllt und in den Azotierofen eingesetzt. Beim Aufsetzen löst sich der Boden des Einsatzes von dem Zylinder, und der Zylinder wird vorsichtig herausgezogen. Durch den Wellpappenmantel bleibt die Carbidsäule stehen, ohne auseinanderzufallen. Nach vollendeter Azotierung, während deren die Wellpappenausmantelung und das Wellpappenrohr verbrennen, wird eine lange Hakenstange durch die Aussparung, die das Wellpappenrohr bildete, eingeführt und faßt in einen Haken ein, der sich an dem Boden des Einsatzes befindet. Auf diese Weise wird dann der Block von Kalkstickstoff verankert und herausgehoben. Man kann natürlich auch derart verfahren, daß man den Azotierungsofen mit Wellpappe auskleidet und das feine Carbid aus einem Bunker, der über den Ofen gefahren wird, langsam einfüllt. Der Ofen enthält eine Bodenplatte und den aus Wellpappenrohr gebildeten Heizkanal.



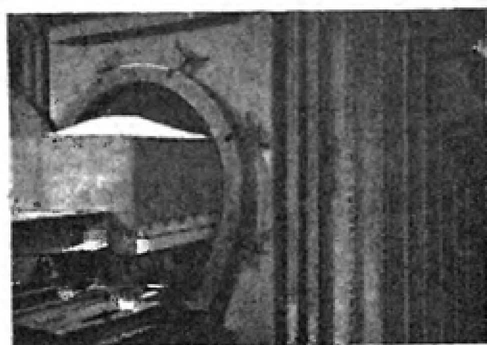
Abb. 5. Halle mit Azotierungsöfen der BAYERISCHEN STICKSTOFFWERKE A.-G. in Trostberg.

Die Weiterverarbeitung der steinharten Blöcke nach dem Abkühlen geschieht mit den üblichen Brechern und Mühlen unter Abschluß der Luft (Einleiten von trockenem Stickstoff, Rauchgasen), um Explosionen durch das nicht umgesetzte Carbid (2—3%) zu vermeiden. Die Entfernung von Carbid sowie der Phosphide, welche sich stets in dem Carbid befinden, geht in den sog. Hydromixern vor sich. Das Rohprodukt wird mit feinem Wasserstaub behandelt; zur Vermeidung von Überhitzungen sind die Transportschnecken doppelwandig ausgeführt, um eine Kühlung während des Hydratisierens zu ermöglichen (eine ähnliche Vorrichtung wird im *D. R. P.* 294 993 von G. ZARNIKO beschrieben). Ohne diese würden tief eingreifende Zersetzungen stattfinden, wie Abspaltung von Ammoniak und Bildung von Dicyandiamid. — Allgemein wird für die Aufbereitung von gemahlenem Kalkstickstoff zwecks besserer Wärmeausnutzung Anwendung eines im Kreislauf geführten inerten Gasstromes vorgeschlagen (*D. R. P.* 435 737 der N. V. CARBO-UNION, Rotterdam). Für den Transport von gemahlenem Kalkstickstoff kann auch die pneumatische Förderung Verwendung finden (*D. R. P.* 351 443 von W. HARTMANN).

Das FRANK-CARO-Verfahren arbeitet diskontinuierlich; die Wärme der glühend ausgebrachten Kalkstickstoffblöcke geht verloren. Mit Erfolg hat man versucht, die große Anzahl der kleinen Ofeneinheiten zu verringern, indem man neuerdings das Fassungsvermögen der Einsätze erhöht hat (bis zu 8000 *kg*). Dagegen ist der relativ hohe Carbidgehalt im rohen Kalkstickstoff noch nicht zu vermeiden, was früher — bei direkter Verwendung des carbidhaltigen Produktes — zu Unglücksfällen, z. B. Schiffskatastrophen, Anlaß gegeben hat.

Darstellung nach POLZENIUSS-KRAUSS.

Die in den Fabriken der KNAPSACK-Gruppe ausgeübte Methode beruht im wesentlichen auf dem im *D. R. P.* 163 320 niedergelegten Verfahren zur „Herstellung von Stickstoffverbindungen aus den Carbiden der Erdalkalien, dadurch gekennzeichnet, daß man die Carbide in einer Stickstoffatmosphäre unter Zusatz von Chloriden der Alkalien, Erdalkalien oder anderer Metalle glüht". So lassen sich z. B. aus einem Gemisch von etwa 62 Tl. CaC_2 und 18,7 Tl. $CaCl_2$ durch Erhitzen auf Rotglut in


Abb. 6. Eiserne Kästen, enthaltend das Calciumcarbidgemisch nach POLZENIUSS-KRAUSS, werden in den Kanalofen eingeführt.

einer Stickstoffatmosphäre 100 Tl. eines 19,3% N enthaltenden Produktes gewinnen.

Das Calciumcarbid wird mit 10% seines Gewichts hochcalciniertem Chlorcalcium in Kugelmühlen, Rohrmühlen u. dgl., aus denen man die atmosphärische Luft wegen der Explosionsgefahr durch Einleiten von trockenem Stickstoff fernhält, sehr fein gemahlen (*D. R. P.* 299 142). Hierauf wird das sog. POLZENIUSS-Gemisch in etwa 1 *m* hohe (früher etwa 30 *cm*), leicht zerlegbare eiserne Kästen eingefüllt, deren Böden perforiert sind. Diese Kästen werden auf eisernen Wagen aufgebaut und mit ihnen in einen Kanalofen (Abb. 6) gefahren.

Dieser Kanalofen (*D. R. P.* 282 213, s. Abb. 7) besteht aus 4 Teilen: 1. einem Vorwärmeraum, 2. einem Erhitzungsraum, 3. einem Reaktionsraum und 4. einem Abkühlraum.

In dem Vorwärmeraum wird das Carbid bzw. die Mischung durch die aus den anderen Räumen abströmenden Gase vorgewärmt. In dem Heizraum wird das Carbid auf die zur Durchführung der Reaktion nötige Temperatur erhitzt. In dem Reaktionsraum wird die Azotierung durchgeführt und in dem Abkühlraum das fertige Produkt so weit herabgekühlt, daß es ohne besondere Kautelen herausgenommen und direkt weiterverarbeitet werden kann. In entgegengesetzter Richtung, in der das zu azotierende Material transportiert wird, tritt kaltes Stickstoffgas ein, das in großer Reinheit (99,7–99,8%) nach dem Verfahren von LINDE oder CLAUDE gewonnen wird. In dem Vorwärmeraum geben die überschüssigen abziehenden

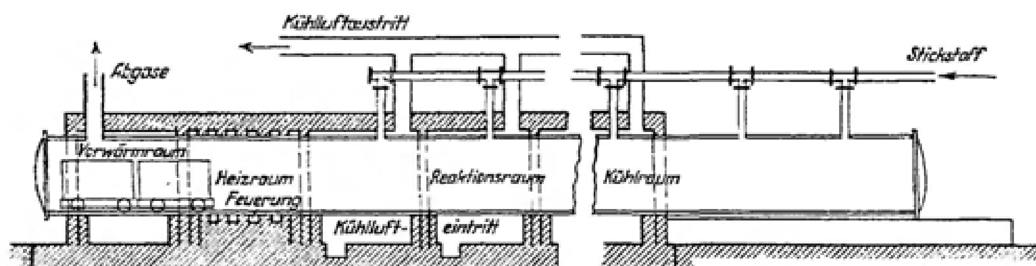


Abb. 7. Schematische Darstellung des Kanalofens.

Gase, aus Stickstoff, Wasserstoff, Edelgasen und anderen bestehend, ihre Wärme an das Material ab und werden kalt abgeleitet. Das Material tritt vorgewärmt in den Erhitzungsraum, wo es sich, entweder mit Hilfe einer elektrischen Heizungsanlage oder durch Außenfeuerung, bis zur Reaktionstemperatur erhitzt. Der Aufwand an Wärmeenergie ist hier sehr gering, da das aus dem Abkühl- und Reaktionsraum kommende Stickstoffgas schon so heiß ist, daß es auf das zu azotierende Material einwirkt, wodurch weitere Reaktionswärme frei wird, die wiederum die Reaktion unterstützt. Der Heizraum dient also eigentlich nur als Wärmeregulator. Aus dem Heizraum tritt die Carbidmischung in den Reaktionsraum. Es wird hier zwischen den kalt zuströmenden Stickstoffgasen und den aus dem Erhitzungsraum eintretenden Reaktionsmassen ein Ausgleich geschaffen in der Art, daß unter allen Umständen die Reaktionsmasse vor ihrem Erkalten das Temperaturoptimum passieren muß, wodurch eine quantitative Azotierung garantiert wird und jede Rückbildung von Carbid ausgeschlossen ist.

Man müßte jedoch mit einem ganz außerordentlich großen Überschuß an kaltem Stickstoff arbeiten, wenn man die frei werdende Wärmemenge durch den Stickstoff allein bändigen und somit die Temperatur des Ofens regulieren wollte. Dies würde den Prozeß unnötig verteuern und immerhin kein sicheres Arbeiten gestatten, da unter Umständen bei kurzen Betriebsstörungen lokale Erhitzungen stattfinden können, welche das Ofenmaterial oder die Transporteinrichtungen zu schädigen vermögen. Es ist deshalb außer der regulierbaren Innenzuführung des kalten Stickstoffstromes noch eine Regulierung der Ofentemperatur durch Außenkühlung möglich. Zu diesem Zweck ist der Kanalofen mit einem äußeren Kühlmantel umgeben und der innere Mantel aus wärmedurchlässigem Material erbaut (*D. R. P.* 285 699). Diese Anordnung gestattet es, falls die zahlreich im Reaktionsraum angebrachten Meßinstrumente eine unerwünschte Temperaturerhöhung anzeigen, sofort regulierend auf die Temperatur einzuwirken, indem kalte Luft zwischen Kanalofen und Außenmantel geleitet wird. Es findet also auf diesem Wege eine doppelte Temperaturregulierung statt, einmal durch den Stickstoff im Inneren des Kanalofens und zweitens durch Luft oder kühlende Gase von außen. Da die Überhitzungen, wie gesagt, meistens lokal sind, so ist die Einrichtung getroffen, die kalten Stickstoffgase an verschiedenen Stellen durch regulierbare Düsen in den Reaktionsraum eintreten zu lassen. Ferner ist der Kühlraum zwischen Kanalofen und Außenwand in einzelne Abteilungen zerlegt, wodurch es ermöglicht wird, je nach Wunsch ganz bestimmte Stellen des Kanalofens zu kühlen.

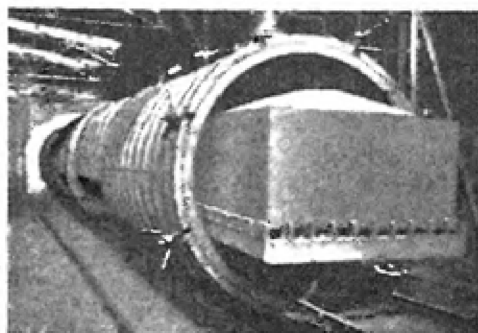


Abb. 8.
Austritt des Calciumcyanamids aus dem Kanalofen.

Aus dem Reaktionsraum tritt die Reaktionsmasse in den Abkühlraum, den man ebenfalls durch Luftumspülung herabkühlen kann, so daß die fertige Masse so weit abgekühlt ist, daß ihrer Herausnahme aus dem Ofen und ihrer sofortigen weiteren Verarbeitung nichts im Wege steht (Abb. 8).

Der gewonnene Kalkstickstoff besteht aus harten Blöcken, die je nach der Größe der verwendeten Einsatzkästen 1000 – 1500 *kg* schwer sind. Er enthält in der Regel unter 0,25 % nicht umgesetztes Carbid. Der Carbidgehalt steigt nur, wenn der Ofen entweder zu heiß oder zu kalt gegangen ist, oder wenn Stickstoffmangel geherrscht hat. Die Kalkstickstoffblöcke werden in der üblichen Weise durch Brecher und Mühlen zerkleinert. Hierzu bedarf es keiner besonderen Apparaturen; ein Abhobeln oder Abfräsen, wie es nach dem *D. R. P.* 423 710 der Elektrochemischen G. m. b. H., Hirschfelde, vorgeschlagen wird, ist jedenfalls für den nach Polzeniuss-Krauss gewonnenen Kalkstickstoff unnötig. Um die noch vorhandenen kleinen Mengen Phosphorverbindungen, die aus dem verwendeten Kalk stammen, und Carbid zu zerstören, wird in ähnlichen Apparaten wie den schon beschriebenen Hydromixern eine entsprechend dosierte Menge Wasserdampf auf die bewegte, gepulverte Masse geleitet (*D. R. P.* 260 469).

Der Kanalofen, in dem das Polzeniuss-Krauss-Verfahren ausgeübt wird, ist durch seine Einfachheit ausgezeichnet; er gestattet in kontinuierlichem Betriebe den Durchsatz großer Mengen (25 – 30 *t* Kalkstickstoff in 24[h]). In Marignac (*Chemische Ind.* **1924**, 436) wird er auch für die Azotierung des Carbides benutzt, aber ohne Zusatz von $CaCl_2$.

Der Carlson-Ofen.

Ein ebenfalls kontinuierlicher Betrieb wird in dem sog. Carlson-Ofen ausgeübt. F. Carlson, der im Winter 1905/06 bei F. Foerster in Dresden über Kalk-

stickstoff gearbeitet hatte, gelang es nach vielen Mißerfolgen — unter Mitwirkung von O. und B. CARLSON u. a. —, zu einer brauchbaren Ofenkonstruktion zu kommen (Abb. 9). Das *Schwed. P.* 30086 (F. CARLSON; vgl. *F. P.* 417054) enthält bereits alle Prinzipien seines „Etagenofens"; später sind noch eine Reihe von Patenten erschienen, von denen das *Schwed. P.* 30939 erwähnt sei, das den hohen Raum *B* über dem Lichtbogen *C* vorsieht. — Die entsprechenden *D. R. P.* sind der A. B. NITROGENIUM, Stockholm, erteilt worden (*D. R. P.* 325152, 330165 und 338275).

Der Ofen hat eine ziemlich beträchtliche Höhe, bis zu insgesamt 22 *m*. Im oberen Teile, bei *A*, wird das Carbidmehl, das einen Zusatz von Flußspat enthält, eingeführt; die Mischung, die im Raum *B* vorgewärmt wird, fällt durch einen Lichtbogen hindurch und nimmt hierbei die Reaktionstemperatur an. Der Stickstoff tritt am unteren Teil des Ofens ein, gelangt also vorgewärmt zur Reaktion; am oberen Teil des Ofens wird er abgesaugt, um nach dem Reinigen und Kühlen wieder in den Ofen zurückzukehren. Das Prinzip des Verfahrens besteht darin, daß das Azotierungsgemisch von einer Stufe *D* des Ofens zur nächsttieferen D_1 bzw. D_2 befördert wird, wobei jedesmal die Masse mit luftdicht eingeführten pflugscharähnlichen Rührern *F* in hin- und hergehenden Bewegungen durchgearbeitet wird. Auf diese Weise soll das Zusammenbacken des Kalkstickstoffs möglichst vermieden werden. Die Antriebsvorrichtungen für die Rührer *F* sind so eingerichtet, daß sie sich automatisch ein- und ausschalten; die Geschwindigkeit in den einzelnen „Etagen" ist verschieden, wie es der Grad der Azotierung jeweils erfordert. Die Rührarme (Kratzer *F*), die wahrscheinlich dem Verschleiß besonders in den heißeren Teilen stark unterworfen sind, sollen zwecks Kühlung zeitweilig zurückgeführt werden. Das am Boden des Ofens angelangte Rohprodukt wird mit einem „Räumer mit messerartiger Schräge" aus dem Ofen gestoßen (*D. R. P.* 367894 von A. ESBJÖRNSSON). Der in kleinen Blöcken anfallende Kalkstickstoff ist von poröser, koksartiger Beschaffenheit, so daß die Mahlung keine Schwierigkeiten bereitet.

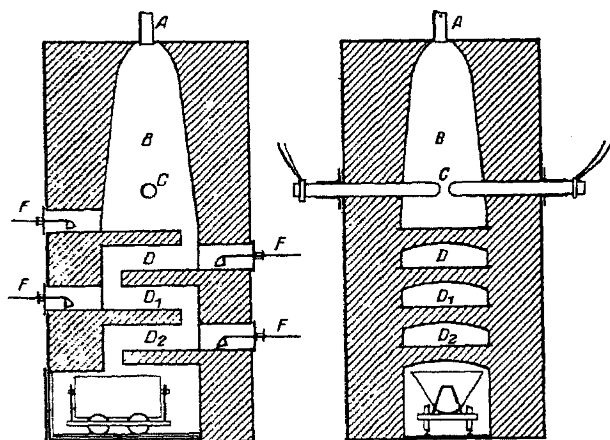


Abb. 9. Schematische Darstellung des CARLSON-Ofens.

Nach Angaben von F. CARLSON (Teknisk Tidskrift **1923**, H. 6, wo der Erfinder auch eine ausführliche Beschreibung seines Verfahrens gibt) soll das Rohprodukt 19—19,5 % Stickstoff und weniger als 1 % Carbid enthalten; aus 700—725 *kg* Carbid (auf 300 *l* berechnet) und 25 *kg* Flußspat will er 1 *t* Kalkstickstoff gewinnen. Die nach diesen Zahlen errechneten Ausbeuten zeigen aber eine unbefriedigende Ausnutzung des Carbids an.

Das Verfahren litt anfänglich unter dem hohen Elektrodenverbrauch (vgl. *Chem.-Ztg.* **1917**, 562); dieser ist jedoch 1921 angeblich bis unter 1 *kg* je 1 *t* Kalkstickstoff gesunken. Die Werke in Ljunga (Schweden) und Bjölvefossen (Norwegen) besitzen je 4 CARLSON-Öfen, von denen einer pro Tag etwa 30 *t* liefern können soll.

Andere Verfahren.

Von den vielen Erfindungen und Patentvorschlägen über neue Carbidazotierungsverfahren, die gemacht worden sind und fortgesetzt noch gemacht werden, hat sich außer den genannten keine in die Praxis übertragen lassen, da sie alle ohne Aus-

nahme den einen oder anderen für das Gelingen einer normalen Fabrikation prinzipiellen Punkt nicht beachtet haben; den meisten Erfindungen ist anzumerken, daß sie vom „grünen Tisch" aus gemacht sind.

Viele Vorschläge gehen von dem richtigen Gedanken aus, den Prozeß kontinuierlich zu gestalten. Dabei übersehen aber die Erfinder fast alle, daß bei der Einwirkung von Stickstoff auf Carbid das Reaktionsprodukt nicht pulverförmig bleibt, sondern sich in eine zähe Masse verwandelt, die beim Erkalten zu einem festen Stein erstarrt, wodurch Verstopfungen der Apparate unausbleiblich sind.

Ein zweiter Punkt, der ebenfalls von vielen Erfindern außer acht gelassen wird, ist der, daß bei der Einwirkung von Stickstoff auf Carbid gewisse Temperaturgrenzen eingehalten werden müssen, da bei zu hohen Temperaturen die Reaktion rückwärts verläuft. Die meisten Erfinder sind sich völlig im unklaren darüber, um welche frei werdenden Energiemengen es sich bei der Azotierung von Carbid handelt, und welche Wichtigkeit demgemäß der Temperaturregulierung beizumessen ist.

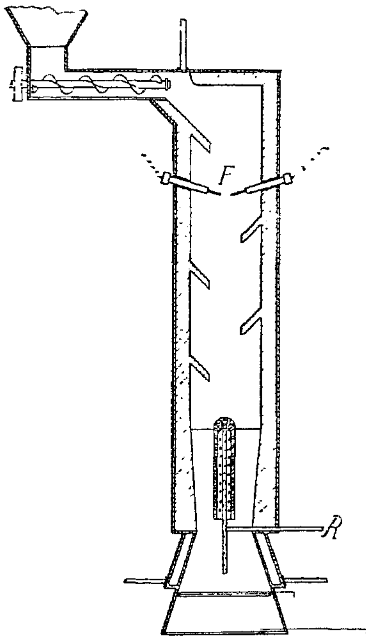
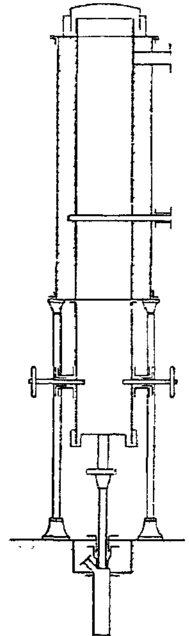


Abb. 10. Azotierungsofen nach TOFANI (*D. R. P.* 246 077).


Abb. 11. Azotierungsofen nach MORANI.

Am wenigsten Beachtung findet die Reaktionsdauer: die Geschwindigkeit der Vereinigung von Calciumcarbid und Stickstoff ist durchaus nicht so ungeheuer groß, wie man im allgemeinen anzunehmen scheint; die Reaktion braucht eine gewisse Zeit, um vollständig verlaufen zu können. Schon aus diesem Grunde scheiden alle Vorschläge aus, die das pulverförmige Carbid im Stickstoffstrom gleichsam „verbrennen" wollen (im freien Fall oder während des Zerstäubens durch Düsen u. s. w.); von einem Erfolg derartiger Verfahren ist daher nichts bekannt geworden.

G. TOFANI (*D. R. P.* 246 077; Abb. 10) versucht die Azotierung des Carbids, indem er das mehr oder weniger fein gepulverte Material frei im Schachtofen niederfallen läßt, dabei mit elektrischem Flammenbogen *F* oder elektrisch erhitzten Widerstandsstäben erhitzt und gleichzeitig bei *R* Stickstoff unter Druck im Gegenstrom zuführt. Eine Ausführungsform des Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß die Zuführung des Stickstoffs unter derartigem Druck erfolgen soll, daß hierdurch die Fallgeschwindigkeit der Kalkstickstoff-Teilchen je nach Bedarf reguliert und beschleunigt wird, um sie nach Bedarf mit dem Stickstoff in Berührung zu halten. Das Stickstoffzuführungsrohr im unteren Teil des Ofens (T-förmig) soll so angeordnet sein, daß durch den abwärts sich erstreckenden Stutzen Stickstoff auch in die unten sich absetzende Masse bis zu ihrer vollständigen Durchsättigung eingeführt werden kann. Infolge der kurzen Berührungszeit muß die Reaktion unvollständig bleiben, oder TOFANI hätte den Ofen ungeheuer hoch bauen müssen, um halbwegs normale Produkte zu erzielen. Es kommt bei diesem Verfahren noch hinzu, daß das herabfallende Carbid bzw. Calciumcyanamid das Stickstoffzuführungsrohr in ganz kurzer Zeit verstopfen muß. Das Verfahren ist wohl kaum über Versuche hinausgelangt.

Eng an das TOFANIsche Verfahren schließen sich das von MORANI (*Ital. P* 112336; Abb. 11) und das mit ihm beinahe identische der DETTIFOSS POWER COMPANY (*E. P.* 28524; Abb. 12) an.

Diese beiden Verfahren vermeiden zwar die Gefahr des Zustopfens der Stickstoffzuführungsrohre, indem sie diese hoch in die äußere Wand des Ofens und nicht in den Ofenboden legen; auch wollen sie das Carbid nicht nur während des Fallens azotieren, sondern auf dem beweglichen Boden, der mit dem Wachsen des Kalkstickstoffblocks allmählich nach unten gesenkt werden soll. Auch diese beiden Verfahren sind wohl nicht über das Versuchsstadium hinausgelangt. Das gleiche ist zu sagen von dem *D. R. P.* 314363 der NORSKE AKTIESELSKAB FOR ELEKTROKEMISK INDUSTRI NORSK INDUSTRI-HYPOTEKBANK, Oslo, nach welchem das staubförmige Carbid durch ein Stickstoffgebläse in einen

Ofenraum eingeführt wird, wo die Reaktion, nachdem sie durch Zündung im Lichtbogen eingeleitet ist, ohne äußere Wärmezufuhr vor sich gehen soll. Auch A. LANG, Lausanne (*D. R. P.* 319798), will die Azotierung in einem Schachtofen vornehmen, der selbst keine Heizvorrichtung enthält; das Carbid soll durch eine Düse mittels vorerhitzten Stickstoffes unter Druck eingeblasen werden. Ganz ähnlich will M. SPITZER (*F. P.* 575498) in einem Schachtofen arbeiten; der Kalkstickstoff soll in Pulverform

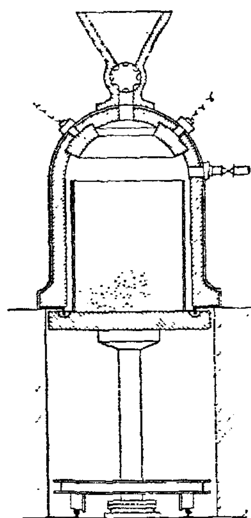


Abb. 12. Azotierungsofen der DETTIFOSS-POWER CO. nach *E. P.* 28524.

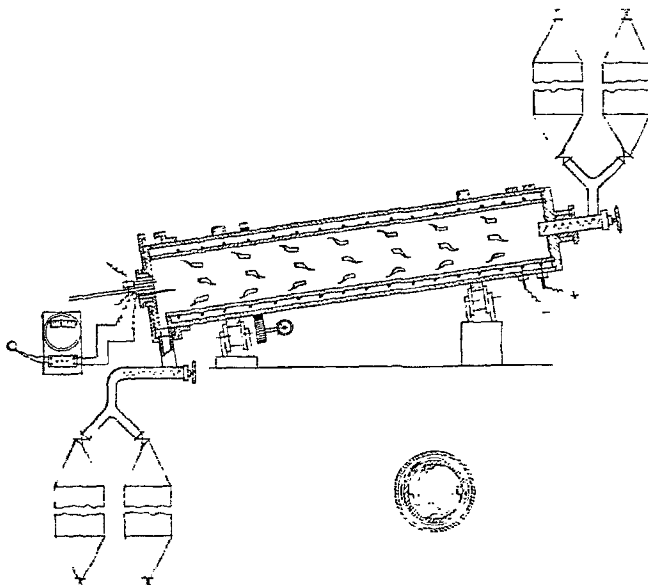


Abb. 13. Azotierungsofen nach *A. P.* 1 004 509.

anfallen und aus dem Ofen mit Stickstoff herausgeblasen werden. — Das *F. P.* 456826 betrifft ebenfalls Erzeugung von pulverförmigem Kalkstickstoff, diesmal unter Verwendung einer rotierenden Kammer. Nach dem *D. R. P.* 368 813 der Firma G. POLYSIUS, Dessau, soll eine gleichmäßige Beschickung des Schachtofens erzielt werden durch Benutzung eines Drehtellers mit einem Anwurfring.

Technische Verwendung dürfte keines dieser Verfahren gefunden haben.

Der von verschiedenen Erfindern vorgeschlagene Drehrohrofen für die Fabrikation von Kalkstickstoff zeigt zunächst den Nachteil des Anbackens; auch ist

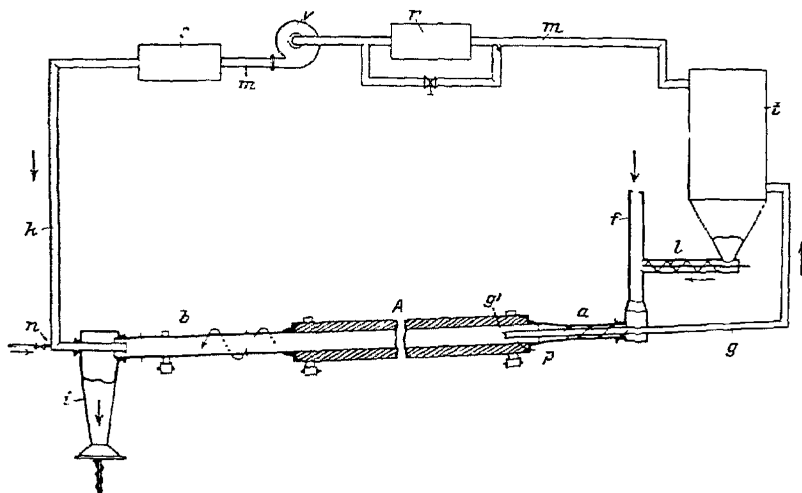


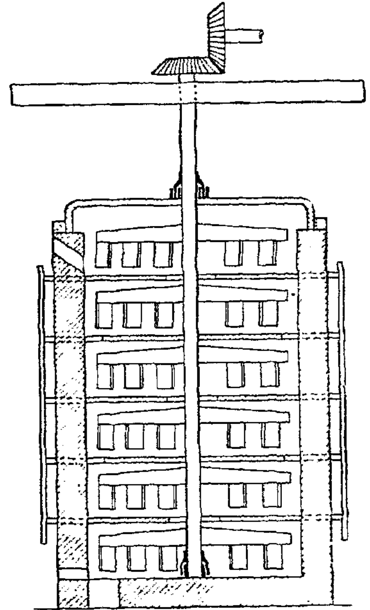
Abb. 14. Vorrichtung zur Erzeugung von Kalkstickstoff nach *D. R. P.* 312 934 der ELEKTRIZITÄTSWERKE LONZA A.-G., Basel.

A Drehrohrofen; *a*, *p* Eintritt des CaC_2; *b* Kühlzone; *f* Zuführungsrohr für CaC_2; *g*, *g'* Ableitung von *N*; *i* Verschlußapparat für $CaCN_2$; *k* Zuleitung von *N*; *l* Schnecke; *m* Umlaufleitung für *N*; *n* Zuleitung für reinen *N*; *r* Kühlung des *N*; *s* Heizvorrichtung für *N*; *t* Staubfilter; *v* Ventilator.

eine Temperaturregulierung nicht einfach zu erreichen; deshalb hat sich das Verfahren in der Technik nicht einführen können.

In dem Drehrohrofen nach *A. P.* 1 004 509 (Abb. 13) soll die Temperatur dadurch reguliert werden, daß die Stickstoffzufuhr zeitweilig teilweise oder ganz abgestellt wird; daß eine derartige Arbeitsweise zu einem nicht völlig azotierten Produkt führen muß, liegt auf der Hand. Das *D. R. P.* 274 472 von J. H. LIDHOLM und DETTIFOSS POWER COMPANY ist dadurch gekennzeichnet, daß der unter Druck zugeführte Stickstoff als Triebkraft für die Rotation ausgenutzt wird. Nach der Beschreibung und Zeichnung scheint es nicht angebracht zu sein, Versuche nach diesem Patent anzustellen.

Beachtung verdient das *D. R. P.* 312 934 (Abb. 14) der ELEKTRIZITÄTSWERKE LONZA A.-G., die die Azotierung in einem Drehrohrofen und die Temperaturregulierung außerhalb des eigentlichen Ofens vornehmen wollen. Der Stickstoff wird also im Kreislauf geführt, wobei zu beachten ist, daß hierdurch eine Anreicherung der Fremdgase zwangsweise eintreten muß, abgesehen davon, daß die Masse in dem Ofen anbacken wird. Dieses lästige Zusammensintern soll vermieden werden können, indem die Außenwand des Drehrohrofens an der Reaktionszone gekühlt wird (G. POLYSIUS, *D. R. P.* 329 961). Dieselbe Firma schlägt als Ofenfutter Quarzit, Zement od. dgl. vor, ebenfalls, um das Anbacken zu verhindern (*D. R. P.* 330 943).


Abb. 15. Azotierungsofen nach *Norw. P.* 20777.

Die Erfinder, die den Ringofen für die Azotierung von Carbid verwenden wollen, gehen von dem richtigen Gesichtspunkt aus, eine bessere Wärmeausnutzung des Prozesses herbeizuführen; die kontinuierliche Betriebsführung, die das Verfahren sonst gewährt, erscheint auch für die Herstellung von Kalkstickstoff möglich. Jedoch ist die viel einfachere Konstruktion des Kanalofens vorzuziehen, der die erstrebten Ziele ohne mögliche Komplikationen zu erreichen erlaubt. Nachdem schon im *D. R. P.* 282 213 (s. S. 8) der Ringofen in Vorschlag gebracht worden ist, wird der Gedanke wieder aufgegriffen im *D. R. P.* 253 080 von J. RUDOLPHS und A. THISELL, in ähnlicher Weise von V. THRANE (*D. R. P.* 312 088) und neuerdings von G. HILGER (Kammerringofen; *D. R. P.* 458 028 und *D. P. a.* H 107 068). Eine Übertragung der Projekte in die Technik dürfte wohl kaum zu erwarten sein. Das gleiche gilt für den drehbaren „Mulden-Ofen" von G. A. BLUME (*D. R. P.* 340 636); außer dem kontinuierlichen Betrieb bezweckt diese Konstruktion die Ausnutzung der Reaktionswärme, die zur Heizung eines Dampfkessels benutzt werden soll. Das Verfahren mutet recht primitiv an und lädt nicht gerade zu einem Versuch ein.

Eine dem Einsatzofen nach FRANK-CARO verwandte Apparatur will A. DUCHEMIN verwenden (*D. R. P.* 332 477), in der der vorgewärmte Stickstoff zwangläufig von oben nach unten geführt werden soll. In ähnlicher Weise stellen die *D. R. P.* 305 061 und 305 532 von M. NOVAK nur eine – allerdings unzweckmäßige – Abänderung des Kanalofens dar bzw. eine Kombination des POLZENIUSS-KRAUSS-Verfahrens im Kanalofen mit dem FRANK-CARO-Verfahren (elektrische Innenbeheizung des Reaktionsgutes).

Ein Vorläufer des Etagenofens nach CARLSON ist der Azotierungsofen von V. THRANE nach dem *Norw. P.* 20777 (Abb. 15); es hat sich aber gezeigt, daß ein praktischer Betrieb nach diesem Prinzip nicht durchführbar war.

Anderen Erfindungen liegt der Gedanke zugrunde, die Reaktionsmasse möglichst schnell aus der heißen Reaktionszone zu entfernen, um Rückzersetzungen zu vermeiden (*D. R. P.* 302 583 von V. THRANE; Kanalofen mit schräger Ebene). Hierbei kann jedoch nur ein unvollkommen azotiertes Produkt erhalten werden. Das gleiche Prinzip verfolgt anscheinend O. STALHANE (*F. P.* 618 307), der das in mehreren – elektrisch beheizten – Röhren erhaltene Produkt nach beendeter Azotierung in Wasser fallen läßt. Es ist ohne weiteres einleuchtend, daß dieses Verfahren für Kalkstickstoff nicht gerade das gegebene ist.

Ein kontinuierlich arbeitendes Verfahren zur Herstellung von Kalkstickstoff in kleinkörniger Form soll nach dem *D. R. P.* 453 753 von H. WITTEK möglich sein. Hiernach soll das Gemisch

von Calciumcarbid und Stickstoff durch ein flüssiges Medium, z. B. ein Blei- oder Schlackenbad, geführt werden; das *Zus. P.* 454 363 sieht eine ähnliche Arbeitsweise vor. Ein näheres Eingehen auf diese Patente erübrigt sich, da der praktischen Ausführung dieser Vorschläge zu große Schwierigkeiten entgegenstehen. Das *D. R. P.* 458 029 desselben Erfinders beschäftigt sich ebenfalls mit der kontinuierlichen Gewinnung von Kalkstickstoff, der in Form einer Säule aus dem Ofen ständig entfernt werden soll. Nach der Beschreibung und Zeichnung dürfte es sich auch in diesem Falle nicht empfehlen, Versuche nach diesem Patent vorzunehmen.

Während bei den üblichen Verfahren der Stickstoff unter gewöhnlichem Druck oder höchstens geringem Überdruck auf das Carbid einwirkt, ist auch vorgeschlagen worden, höhere Stickstoffdrucke zu verwenden. Hierher gehören das *F. P.* 382 188 von G. BREDIG und W. FRÄNKEL, das *A. P.* 1 483 197 und das *D. R. P.* 321 618 von J. H. LIDHOLM und DETTIFOSS POWER COMPANY. Die zu erwartende Temperatursteigerung soll durch Beimischen von indifferenten Stoffen, z. B. Sand, oder durch Verwendung von minderlitrigem Carbid hintangehalten werden. Abgesehen davon, daß bei diesen Methoden eine kontinuierliche Arbeitsweise ausgeschlossen ist und die Apparatur sehr kompliziert ausfallen muß, würde das erzielte Produkt einen geringen Stickstoffgehalt aufweisen, so daß der erreichte Vorteil einer kürzeren Azotierungsdauer durch die Nachteile des minderwertigen Endproduktes in keiner Weise aufgehoben wird.

Auch die im *F. P.* 475 195 vorgeschlagene Anwendung von Stickstoff im Unterdruck ist ohne praktische Bedeutung geblieben.

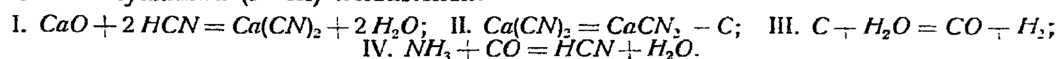
Die Verfahren, nach denen ganz oder zum Teil der zur Reaktion benötigte Stickstoff durch atmosphärische Luft ersetzt werden soll (*D. R. P.* 254 015, G. SCIALOJA; *A. P.* 1 126 000, T. FUJIYAMA), müssen unwirtschaftlich arbeiten, da nicht nur der Sauerstoff zerstörend auf das Carbid einwirkt, sondern auch das entstehende Kohlendioxyd bzw. Kohlenoxyd weitere Zersetzung der Masse bewirken. Aus diesem Grunde ist ebenfalls das *E. P.* 21589 abzulehnen, das die Verwendung von Schmelzofenabgasen vorsieht. Auch das *D. R. P.* 273 111 (V. ZELASKO), nach dem die Endgase der Schwefelsäurefabriken über geschmolzenes Carbid geleitet werden sollen, hat erklärlicherweise keinerlei praktische Verwendung gefunden. Das gleiche gilt von einigen Patentvorschlägen, die die Azotierung mit der Gewinnung anderer Produkte kombinieren wollen. M. ZOLLENKOPF (*D. R. P.* 293 258) glaubt, durch Zusatz von flüssiger Thomasschlacke zu dem Carbid nach beendeter Stickstoffaufnahme ein „cyanamidhaltiges Kalkphosphat" erhalten zu können. C. ROSSI (*D. R. P.* 360 979) will gleichfalls ein kali- und cyanamidhaltiges Düngemittel gewinnen, indem er die Azotierung von Carbid in Gegenwart von Leucit oder ähnlichen kalihaltigen Mineralien vor sich gehen läßt.

In ähnlicher Weise soll nach dem *D. R. P.* 345 815 der RHENANIA Carbid im Gemenge mit jungvulkanischem Silicatgestein (Phonolith) azotiert werden, um zu einem nichtätzenden Kali-Stickstoffdünger zu kommen. Die Reduktionskraft des bei der Reaktion entstehenden Kohlenstoffs soll nach dem *E. P.* 274 803 von H. WITTEK ausgenutzt werden, um gleichzeitig Erze zu reduzieren. Diese Vorschläge berücksichtigen nicht, daß das hoch erhitzte Carbid mehr oder weniger mit den Zuschlagstoffen reagiert, der Zersetzung anheimfällt und demgemäß ein Endprodukt mit nur ganz geringem Stickstoffgehalt liefert. Letzteres gilt noch mehr für das *E. P.* 166 887 von K. NIEDENZU, der Kalkstickstoff neben Schwefel und Schwefelkohlenstoff gewinnen will durch Erhitzen von Gips mit Kohle und einem Katalysator auf 1000 bis 1300° im Stickstoffstrom; hierbei wird offenbar angenommen, daß sich intermediär Carbid bilden soll, das dann unter Stickstoffaufnahme weiterreagieren würde.

Der Gedanke, das Calciumcyanamid direkt aus dem Carbidbildungsgemisch unter Umgehung des fertigen Carbids zu gewinnen, ist bestechend; er taucht demgemäß häufig in der Literatur auf. Als erster hat wohl CHR. BINKS 1845 den Vorschlag gemacht, auf Kalk und Kohle Stickstoff in der Hitze einwirken zu lassen, ohne seine Idee praktisch auszuproben. In größerem Maßstabe hat sich erst G. ERLWEIN (*Ztschr. angew. Chem.* **1903**, 535; *Ztschr. Elektrochem.* **12**, 552 [1906]) mit der Darstellung von Kalkstickstoff aus den Ausgangsmaterialien selbst befaßt; die Ergebnisse seiner Versuche sind in dem *D. R. P.* 150 878 der CYANIDGESELLSCHAFT niedergelegt. Darnach sollten Carbidbildungsgemische, gegebenenfalls im Gemenge mit Katalysatoren, bei etwa 2000° mit Stickstoff behandelt werden. Die in der Versuchsfabrik in Martinikenfelde bei Berlin von der Firma SIEMENS & HALSKE

nach diesem Verfahren gewonnenen Produkte, die seinerzeit als „Siemensmasse“ bekannt geworden sind, enthielten jedoch so wenig Stickstoff, daß das Verfahren verlassen wurde. Der Mißerfolg ist leicht erklärlich, denn die Bildung von Carbid erfordert bekanntlich sehr hohe Temperaturen, bei denen das Calciumcyanamid nicht mehr beständig ist. In gleicher Weise mußte bei dem auf demselben Prinzip beruhenden *A. P.* 1 021 445 von A. BONNINGTON und H. G. AKERS der Erfolg ausbleiben (s. auch O. KÜHLING, *B.* **40**, 310 [1907]).

Die Herstellung von Calciumcyanamid auf einem grundsätzlich anderen Wege, nämlich als Bindungsform des Ammoniaks, ist neuerdings gelungen. Sie geht zurück auf eine Untersuchung von FRANCK und HEIMANN (*Ztschr. Elektrochem.* **33**, 470 [1927]; CARO, Vortrag, s. Literatur), aus gebranntem Kalk und Blausäure reines Calciumcyanamid (I—III) herzustellen:



I. $CaO + 2\,HCN = Ca(CN)_2 + 2\,H_2O$; II. $Ca(CN)_2 = CaCN_2 + C$; III. $C + H_2O = CO + H_2$; IV. $NH_3 + CO = HCN + H_2O$.

Hierbei läßt sich die Blausäure durch ein Gemisch von Ammoniak und Kohlenoxyd (IV), der Kalk durch Carbonat ersetzen (*D. R. P.* 467 479 von N. CARO und A. R. FRANK; Miterfinder H. H. FRANCK und H. HEIMANN; *E. P.* 279 419, 279 420, 279 421, 279 811, 279 812, 281 610, 281 611 und 286 282 von N. CARO und A. R. FRANK bzw. BAYERISCHE STICKSTOFF-WERKE G. M. B. H., Berlin). Nach letzteren Patenten kann man außer den Carbonaten auch die Oxyde der Erdalkalien, ebenso Magnesia benutzen. Betont wird bei diesen Verfahren die Notwendigkeit, Zerfall des Ammoniaks bewirkende Metalle auszuschließen — die günstigsten Arbeitstemperaturen liegen beim Calciumcarbonat zwischen 700 und 800° —, empfohlen werden darum Apparate aus Quarz.

Auf einer anscheinend ähnlichen Reaktion beruht auch das viel ältere *D. R. P.* 139 456 der *Scheideanstalt*, wonach Cyanamidmetalle aus Metallcarbonaten und Ammoniak bei schwacher Glühhitze gewonnen werden. In dieser Patentschrift wird angenommen, daß aus $BaCO_3$ und NH_3 zuerst carbaminsaures Barium entsteht, das durch Wasserabgabe in Bariumcyanat übergeht. Dieses liefert schließlich unter Abspaltung von CO_2 das $BaCN_2$. Ganz ähnlich ist auch das *F. P.* 628 303 [1926] von J. RAITZYNE, der Calciumcyanamid aus Calciumcarbonat und überschüssigem NH_3 zwischen 600—800° herstellt. Im *Zus. P.* 32584 zeigt er, daß geringe Mengen (nicht über 3%) von Katalysatoren, die NH_3 zersetzen, günstig wirken. Insbesondere läßt sich z. B. natürliches $CaCO_3$ verwenden, dessen geringer Eisengehalt genügt, um das Carbonat vollständig mittels NH_3 in Calciumcyanamid zu verwandeln.

Über die Rentabilität dieser Verfahrensweisen ist noch nichts bekannt geworden. Die Produkte sind weiß oder hellgrau und in beliebiger Körnung herstellbar. Nach diesen Verfahren erhält man also aus Kalkstein od. dgl. und Ammoniak ein hochwertiges Düngemittel mit 20—33% *N* (weißer Kalkstickstoff). Durch diese Methode wäre eine neue aussichtsreiche Bindungsform des Ammoniaks geschaffen, vorausgesetzt, daß eine gute Ausbeute im Großbetrieb möglich ist und keine zu große Zersetzung des Ammoniaks bei der Umsetzung stattfindet.

Es möge noch das *D. R. P.* 242 989 erwähnt werden, das den interessanten Versuch macht, eine bessere Wärmeausnutzung bei der Kalkstickstoffherstellung herbeizuführen. Es sollen dem aus dem Carbidofen heraustretenden, noch feuerflüssigen Carbid reaktionsfördernde Substanzen, wie Chlorcalcium oder Fluorcalcium, zugemischt werden. Man läßt hierauf etwas abkühlen, bringt dann die noch hellrot glühende Masse in geeignete Zerkleinerungsmaschinen und behandelt sie unmittelbar hierauf mit Stickstoff. Dieses Verfahren ist nicht über das Versuchsstadium hinausgekommen, da die Zerkleinerung des glühenden Carbids technisch große Schwierigkeiten bereitet.

Das einzig dastehende Vermögen des von POLZENIUSS angegebenen Calciumchlorids, die Reaktionstemperatur um mehrere 100° herabzusetzen, ist von keinem

der anderweitig vorgeschlagenen Zusätze erreicht worden. Einige Bedeutung konnte allein das Calciumfluorid erlangen; es hat im Gegensatz zu dem Chlorcalcium den Vorzug, nicht hygroskopisch zu sein, wird aber erst oberhalb 900° wirksam. Seine – noch heute ausgeübte – Verwendung bei der Kalkstickstoffherstellung ist zuerst von F. CARLSON angegeben worden (*Chem.-Ztg.* **30**, 1261 [1906]; s. auch *Ztschr. Elektrochem.* **13**, 101 [1907] und Auslandspatente); auch das FRANK-CARO-Verfahren hat sich dieses Zusatzes in weitgehendem Maße bedient. Die CYANIDGESELLSCHAFT wollte als reaktionsbeschleunigenden Zusatz Kalkstickstoff einführen (*D. R. P.* 203 308); dieser Vorschlag, der eine Zeitlang ausgeführt wurde, hat auf die Dauer ebensowenig Bedeutung erlangt wie der von G. POLACCI – Zusatz von etwa 4% Kaliumcarbonat (*Ztschr. Elektrochem.* **14**, 565 [1908]) – und die im *A. P.* 1 483 197 gemachte Angabe, Nitrate als Katalysatoren zu verwenden.

Man hat, worauf noch hingewiesen werden soll, schon bei Beginn der Kalkstickstoffabrikation beobachtet, daß hochprozentiges CaC_2 (300 *l* Acetylen pro 1 *kg*) sich schwerer azotieren läßt als niedriger prozentiges (260–265 *l*). Nach GARAIX (s. Wirtschaftliches, S. 36) wird jetzt für Calciumcyanamid ein kalkreiches Carbid (260–265 *l* C_2H_2) benutzt, das den Vorteil hat, billiger in der Herstellung zu sein (s. Rentabilität, S. 33), sehr leicht 20% Stickstoff aufnimmt und fast restlos azotiert werden kann.

Theoretisches und Eigenschaften. Über die Rolle, welche das Chlorcalcium und andere reaktionsfördernde Zusätze bei der Azotierung von Carbid spielen, herrschen verschiedene Ansichten. Während G. BREDIG (*Ztschr. Elektrochem.* **13**, 69, 605 [1907]) der Meinung ist, daß der Wert der Zusätze allein in der Schmelzpunkterniedrigung des Carbids begründet ist, neigt F. FOERSTER der Ansicht zu, daß diese außerdem die Bildung von Deckschichten verhindern (*Ztschr. Elektrochem.* **13**, 101 [1907]; **15**, 820 [1909]), vgl. ferner E. RUDOLFI, *Ztschr. anorgan. Chem.* **54**, 170 [1907]. Nach NERNST (*Ztschr. Elektrochem.* **12**, 554 [1906]) fungieren die Zusätze als Lösungsmittel; dagegen glaubt V. EHRLICH (*Ztschr. Elektrochem.* **28**, 541 [1922]), daß die den Schmelzpunkt erniedrigenden Zusätze den Stickstoff schneller in die Schmelze diffundieren lassen. Wichtig ist nach H. FRANCK (*Ztschr. Elektrochem.* **33**, 469 [1927]), daß überdies der Dissoziationsdruck außerordentlich herabgesetzt wird. Jedenfalls scheint die katalytische Wirkung eng in Zusammenhang mit der Herabsetzung des Schmelzpunktes zu stehen.

Über den Verlauf des Azotiervorganges selbst ist zu sagen, daß man nach neueren Anschauungen der Annahme einer Zwischenstufe zuneigt. Als primäres Produkt ist darnach (s. auch H. FRANCK, l. c.) das Calciumcyanid anzusehen, das seinerseits in dem Temperaturintervall unterhalb 600° in Calciumcyanamid und Kohlenstoff zerfällt: $Ca(CN)_2 \rightleftharpoons CaCN_2 + C$. Auch POLZENIUSS hat schon die intermediäre Bildung von Calciumcyanid angenommen (*Chem.-Ztg.* **31**, 959 [1907]).

Die bei der Bildung von Kalkstickstoff aus Calciumcarbid und Stickstoff freiwerdende Wärmemenge ist recht beträchtlich; sie ist von verschiedenen Seiten bestimmt bzw. errechnet worden: V. EHRLICH (*Ztschr. Elektrochem.* **28**, 529 [1922]), H. FRANCK (*Ztschr. Elektrochem.* **31**, 581 [1925]), N. KAMEYAMA (*Chem. Ztrlbl.* **1927**, II, 1548). Die Größe dieser Reaktionswärme wird verschieden angegeben, schwankend zwischen 61,4 und 72,7 *Kcal.*; der wahre Wert dürfte etwa 67–68 *Kcal.* betragen, in Übereinstimmung mit dem von H. FRANCK (*Ztschr. Elektrochem.* **33**, 475 [1927]) neu errechneten Wert von 68,4 *Kcal.* (bei 1100°). Der von P. DOLCH gefundene Wert von 58,7 *Kcal.* (*Ztschr. Elektrochem.* **26**, 455 [1920]) ist sicher zu niedrig, ganz abgesehen von der von C. MATIGNON angegebenen Zahl (43,75 *Kcal.*; vgl. *Ztschr. Elektrochem.* **17**, 21 [1911]).

Das technische Calciumcyanamid ist ein grauschwarzes Pulver vom *spez. Gew.* 2,3 etwa. Die Färbung verdankt es seinem Gehalt an Kohlenstoff, der bei der Reaktion in graphitischer Form abgeschieden wird (vgl. *Ztschr. angew. Chem.* **1920**, 139). Reines

Calciumcyanamid ist schneeweiß; es wurde in großer Reinheit von N. KAMEYAMA (s. auch K. YASUDA, *Chem. Ztrlbl.* **1925**, II, 1422) aus Dicyandiamid und CaO bei 1000° und H. FRANCK (*Ztschr. Elektrochem.* **33**, 470 [1927]) aus CaO und HCN in der Glühhitze hergestellt; beim Erhitzen schmilzt es nicht, sondern sublimiert bei 1300° unter teilweiser Zersetzung (*Ztschr. Elektrochem.* **28**, 529 [1922]).

Chemisch reines Calciumcyanamid müßte 34,98% N enthalten, während das technische Produkt nur 20–22% enthält. Der Mindergehalt rührt davon her, daß das verwandte Carbid nur etwa 80% und weniger an CaC_2 enthält, daß die Azotierung nicht quantitativ verläuft (*Ztschr. Elektrochem.* **32**, 68 [1926]) und der hierbei abgespaltene Kohlenstoff in dem Rohprodukt verbleibt. Die ungefähre Zusammensetzung des Kalkstickstoffs ist (*Chem.-Ztg.* **1920**, 53) nach dem Verfahren von

	POLZENIUSS-KRAUSS:	FRANK-CARO:
$CaCN_2$	60% = 21% N	58 - 60 = 20,6% N
C	13%	9 – 12
$CaCl_2$	5%	0
CaO	18%	20 – 28

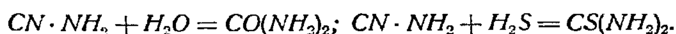
Außerdem enthält der Kalkstickstoff Verunreinigungen wie SiO_2, $FeSi$ u. ä. m., ev. nichtzersetztes Calciumcarbid.

Calciumcyanamid zerfällt bei der Einwirkung von kaltem Wasser zunächst in Calciumhydroxyd und Monocalciumcyanamid, das mit mehr Wasser allmählich in Dicyandiamid übergeht: $2\,CaCN_2 + 4\,H_2O = 2\,Ca(OH)_2 + (CN \cdot NH_2)_2$; durch überhitzten Wasserdampf dagegen wird der Stickstoff als Ammoniak abgespalten: $CaCN_2 + 3\,H_2O = CaCO_3 + 2\,NH_3$. Bindet man den Kalk des Kalkstickstoffs in der Kälte und in Gegenwart von Wasser durch Kohlensäure, Schwefelsäure od. dgl., so erhält man eine Lösung von reinem Cyanamid:



$$CaCN_2 + 2\,H_2O = Ca(OH)_2 + CN \cdot NH_2.$$

Dieses wird in wässeriger Lösung beim Erhitzen, besonders in Gegenwart von Katalysatoren, wie Mangansuperoxyd, Zinnsäure u. a. m., in Harnstoff und in Gegenwart von Schwefelwasserstoff und Antimonsulfid in Thioharnstoff umgewandelt:



$$CN \cdot NH_2 + H_2O = CO(NH_2)_2;\; CN \cdot NH_2 + H_2S = CS(NH_2)_2.$$

Über die Wirkung des Calciumcyanamids auf den menschlichen Organismus ist zu sagen, daß nach den Erfahrungen in den Kalkstickstoffabriken eine spezielle Giftwirkung ausgeschlossen ist. Wohl können bei den im Betrieb Arbeitenden durch den ätzenden Staub Entzündungen der Atmungsorgane und beim Schwitzen Wundwerden der Haut auftreten, jedoch ist keinerlei Einwirkung auf die übrigen Organe des Körpers wahrnehmbar. Eine Ausnahme machen besonders Disponierte, Potatoren oder Leute, die kurz vor oder nach der Beschäftigung mit Kalkstickstoff Alkohol zu sich genommen haben. Bei solchen Leuten treten Atmungsbeschwerden auf sowie Blutandrang nach dem Kopf und erregte Herztätigkeit mit Blutdrucksenkung; diese Erscheinungen kennzeichnen die sog. „Kalkstickstoffkrankheit“, deren Verhütung sich von selbst ergibt bzw. durch Beachten der bestehenden Vorschriften. Allgemein wurden Dauerschädigungen nicht beobachtet (F. KOELSCH in „Gewerbehygiene und Gewerbekrankheiten“ **1926**, 366 und E. O. SIEBNER, *Chem.-Ztg.* **1920**, 369, 382, wo auch ein ausführlicher Literaturnachweis zu finden ist).

Analytisches. Die Untersuchung des Kalkstickstoffs erstreckt sich in erster Linie auf die Bestimmung des Gesamtstickstoffs und Gehalts an Calciumcarbid; daneben wird dann noch der Cyanamidstickstoff und der Dicyandiamidstickstoff bestimmt (eine ausführliche Literaturzusammenstellung über die verschiedenen Analysenmethoden bringt K. SCHARRER, *Chem.-Ztg.* **1925**, 237, 243).

1. Die Bestimmung des Gesamtstickstoffs. Von der im ganzen gut durchgemischten Probe wird eine ausreichende Menge in einer Achatschale feinst gepulvert und jeweils 1 g in einen trockenen KJELDAHL-Kolben von 200 cm^3 Inhalt eingewogen, wobei möglichst schnell zu verfahren ist, um ein Anziehen der Luftfeuchtigkeit zu vermeiden. Die Probe wird mit 25 cm^3 *konz.* Schwefelsäure versetzt und nach dem Umschütteln 2h bis zum schwachen Sieden erhitzt. Sämtliche Reagenzien müssen stickstofffrei sein. Ein Zusatz von Quecksilber oder Kupfer zum Aufschließen des Kalkstickstoffs hat nicht zu erfolgen. Nach beendetem Aufschluß wird der Kolben abgekühlt und der Inhalt durch häufiges Nachspülen mit Wasser quantitativ in einen 1-l-Stehkolben übergeführt, so

daß dieser ungefähr zur Hälfte gefüllt ist. Nunmehr gibt man in einem Zuge 120 *cm*³ 40%ige Natronlauge hinzu und verbindet sofort luftdicht mit der Destillationseinrichtung, die zweckmäßig mit einem senkrecht absteigenden Kühler versehen ist. Sein unteres Ende muß in die vorgelegte Säure eintauchen (ERLENMEYER-Kolben von $^1/_2$ *l* Inhalt); es werden genau 20 *cm*³ *n*-Schwefel- oder Salzsäure angewendet, die mit etwa 150 *cm*³ Wasser verdünnt werden. Man erhitzt sogleich durch einen großen Brenner und destilliert, von Beginn des Siedens ab gerechnet, mindestens 30 – 40', etwa bis die Flüssigkeit zu stoßen beginnt und erwiesenermaßen kein Ammoniak mehr übergeht. Nun zieht man das untere Rohr aus dem Destillat, destilliert zum Nachspülen noch einige Minuten weiter und spritzt das Rohr nach außen ab. Nach dem Erkalten titriert man das Destillat nach Zusatz einiger Tropfen Methylorange als Indicator mit *n*-Natronlauge auf Gelb zurück. Je 1 *cm*³ der neutralisierten *n*-Säure zeigt 0,014008 *g N* an.

Die Bestimmung des Cyanamidstickstoffs und des Dicyandiamidstickstoffs geschieht nach H. KAPPEN, Bonn, auf folgende Weise:

2. Bestimmung des Cyanamidstickstoffs. 2 *g* Kalkstickstoff werden zur Lösung des Calciumcyanamids 1h lang mit 1000 *cm*³ Wasser ausgeschüttelt; 100 *cm*³ der filtrierten Lösung werden dann in einem 200-*cm*³-Kölbchen mit verdünnter Salpetersäure eben angesäuert und mit verdünntem Ammoniak wieder alkalisch gemacht. Hierauf läßt man sofort unter Schütteln des Kölbchens 50 *cm*³ ammoniakalische $^n/_{10}$-Silbernitratlösung zufließen, füllt bis zur Marke mit destilliertem Wasser auf und filtriert nach gründlichem Schütteln durch ein Faltenfilter. Dann werden 100 *cm*³ des Filtrats in ein geeignetes Gefäß abpipettiert, mit *konz.* Salpetersäure angesäuert und mit 5 *cm*³ *konz.* Ferriammoniumsulfatlösung versetzt. Das überschüssige Silbernitrat wird dann mit $^n/_{10}$-Rhodanammonlösung zurücktitriert. Zieht man die dazu verbrauchten Kubikzentimeter Rhodanammonlösung von der entsprechenden Menge Silbernitratlösung (25 *cm*³) ab, so erhält man die von den angewendeten 100 *cm*³ Calciumcyanamidlösung verbrauchte Menge der Silbernitratlösung.

Da die auf diese Weise gefundene Menge Silbernitratlösung nicht ausschließlich zur Bildung von Silbercyanamid verwendet wird, sondern auch – wenn der Kalkstickstoff unter Calciumchloridzusatz hergestellt ist – zur Bildung von Chlorsilber, so muß das hierbei verbrauchte Silbernitrat noch besonders bestimmt und in Abzug gebracht werden. Dazu werden 100 *cm*³ Calciumcyanamidlösung mit 10 *cm*³ Salpetersäure und 10 *cm*³ $^n/_{10}$-Silbernitratlösung versetzt. Der Überschuß daran wird ohne Filtration nach Zusatz von 5 *cm*³ Ferriammoniumsulfatlösung mit $^n/_{10}$-Rhodanammonlösung zurücktitriert. Die hierbei verbrauchte Menge Silbernitratlösung wird von der bei der ersten Titration gefundenen Menge abgezogen. Die Differenz wird mit dem Faktor 1,4008 multipliziert, wobei man dann den Gehalt der untersuchten Calciumcyanamidlösung an Cyanamidstickstoff in Milligramm erhält. Eine einfache Umrechnung ergibt den Prozentgehalt des Stickstoffs als Cyanamidstickstoff.

3. Bestimmung des Dicyandiamidstickstoffs. 5 *g* Kalkstickstoff werden 1h lang mit 1000 *cm*³ Wasser ausgeschüttelt. Von der Lösung, in der der größte Teil des Cyanamidstickstoffs und die gesamte Menge des Dicyandiamidstickstoffs gelöst ist, werden 200 *cm*³ = 1 *g* Kalkstickstoff mit einem Überschuß von einer ammoniakalischen Silberacetatlösung versetzt (150 *g* Silberacetat auf 1000 *cm*³ 12,5%iges Ammoniakwasser aufgefüllt). Der entstandene Niederschlag von Cyanamidsilber wird abfiltriert und mit schwach ammoniakalischem und schließlich mit reinem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird darauf zur Abscheidung des Dicyandiamidsilbers mit 10 *cm*³ 10%iger Kaliumhydroxydlösung versetzt und bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs gekocht. Der Niederschlag von Dicyandiamidsilber wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und mitsamt dem Filter nach KJELDAHL verbrannt. Der bei der darauffolgenden, in bekannter Weise ausgeführten Destillation gefundene Ammoniakstickstoff war in Form von Dicyandiamid in der der angewendeten Lösung entsprechenden Menge Kalkstickstoff vorhanden. Bei geringem Gehalt des Kalkstickstoffs an Dicyandiamid empfiehlt es sich, der genaueren Bestimmung wegen, eine größere Menge Kalkstickstoff (10 – 20 *g*) zur Analyse zu benutzen.

Zur ungefähren Bestimmung des Dicyandiamids dient eine Schnellmethode, nach der 10 *g* Kalkstickstoff im SOXLETH-Apparat mit absolutem Aceton 1h lang extrahiert werden. Der Auszug wird vom Aceton durch Erhitzen befreit und sein Stickstoffgehalt wie oben bestimmt. Da bei dieser Methode ev. vorhandener Harnstoff mitbestimmt wird, kann das Verfahren keinen Anspruch auf große Genauigkeit machen.

4. Bestimmung des Carbids. Da nach ministerieller Verfügung der Kalkstickstoff höchstens 0,1% reines Carbid enthalten darf, muß jeder Kalkstickstoff vor seinem Versand auf eventuellen Gehalt an Carbid untersucht werden. Hierzu dient folgende Untersuchungsmethode: Die Einwaage von 10 *g* Kalkstickstoff wird in ein Gläschen gebracht, welches durch einen Schlauch mit einer Gasentwicklungsflasche eng verbunden ist. Die Entwicklungsflasche ist etwa zur Hälfte mit acetylengesättigter Kochsalzlösung gefüllt und steht in einem Gefäß mit Wasser, um die Temperatur während der Bestimmung konstant zu halten. Das nach Einwurf der Probe entwickelte Acetylen wird in einer BUNTE-Bürette oder einem anderen Volumenometer gemessen. Als Absperrflüssigkeit dient gleichfalls acetylengesättigte Kochsalzlösung. Das abgelesene Gasvolumen wird auf 0° und 760 *mm* Quecksilbersäule umgerechnet, woraus sich ohne weiteres der Carbidgehalt errechnen läßt.

Verwendung. Kalkstickstoff findet in der Hauptsache Verwendung als Düngemittel, entweder als solcher selbst, oder auch in geringem Umfang nach Umwandlung in verwandte Produkte. Während die Gewinnung von Ammoniak bzw. Ammoniumsalzen und Harnstoff nur noch in beschränktem Maße ausgeübt wird, hat die Herstellung von Cyanid aus Kalkstickstoff Bedeutung gewonnen. Außerdem dient Kalkstickstoff als Ausgangsmaterial für Dicyandiamid und andere chemische Produkte.

Anwendung als Düngemittel.

Die Landwirtschaft verwendet Kalkstickstoff in immer noch steigendem Maße als Stickstoffdünger, nachdem sie nach anfänglichem Mißtrauen den hohen Düngewert des Kalkstickstoffs erkannt hat. Die Wirkung ist infolge der Schwerlöslichkeit des Calciumcyanamids nachhaltig, die Kalkzufuhr zum Boden nur erwünscht; auch seine Anwendung als Mittel zur Unkraut- und Schädlingsvertilgung verdient hervorgehoben zu werden. Über den Düngewert des Kalkstickstoffs liegt eine umfangreiche Literatur vor; besonders sei verwiesen auf die Arbeiten von STUTZER, IMMENDORFF, GERLACH, WAGNER, TACKE und auf die Preisschrift von E. LINTER und A. MÜNZINGER: „Kalkstickstoff als Düngemittel", Berlin 1915. Der schnellen Verbreitung des Kalkstickstoffs als Dünger war hinderlich, daß er infolge seines Gehaltes an freiem Calciumoxyd sehr stäubt und ätzend wirkt; beide Nachteile hat man auch heute nicht ganz überwinden können. Als brauchbarstes Mittel zur Verbesserung der Streufähigkeit hat sich bislang das „Ölen" des Kalkstickstoffs erwiesen (*D. R. P.* 225 179 der CYANIDGESELLSCHAFT). Man benutzt in der Praxis Steinkohlenteeröl, das man in Mengen von etwa 2% dem Kalkstickstoff beimischt, wodurch eine wesentliche Herabsetzung des Stäubens und bessere Lagerfähigkeit erzielt wird.

Das „Entstauben" und „Entätzen" des Kalkstickstoffs bildet ein Problem, das die Erfinder häufig zu lösen versucht haben: So sind auf ein Preisausschreiben des preußischen Landwirtschaftsministers vom 1. Mai 1915 125 „Lösungen" eingegangen, von denen sich keine in die Praxis hat einführen können. Alle Erfinder, welche den Zusatz von freiem oder gebundenem Wasser zum Kalkstickstoff vorsehen, bedenken nicht, daß beim Lagern die Feuchtigkeit in Verbindung mit dem Ätzkalk Veranlassung gibt zur Bildung von Dicyandiamid, das bei höherem Prozentsatz als Düngegift wirkt; außerdem treten Stickstoffverluste durch Ammoniakabspaltung ein. Es ist natürlich zu unterscheiden zwischen dem Wasserzusatz, der das Stäuben verhindern soll, und dem Zusatz von genau dosierten Mengen Wasser, die zur Zerstörung der im Kalkstickstoff vorhandenen Carbide und Phosphide dienen, wie es im *D. R. P.* 260 469 der A.-G. FÜR STICKSTOFFDÜNGER angegeben ist.

Durch Pressen des feinpulverigen Kalkstickstoffs in Körnerform, gegebenenfalls unter Zusatz von Wasser, vermeidet man zwar anfänglich das lästige Stäuben, jedoch zerfallen die Preßlinge sehr bald wieder durch die Wirkung der Feuchtigkeit; auch soll das grobe Material eine geringere Düngewirkung besitzen.

Aus der großen Zahl der Patente, die Zusätze der verschiedenen Art vorschlagen, seien hier folgende genannt: *D. R. P.* 226 340 von A. STUTZER (Zusatz von Melasse oder Ablauge von Cellulosefabriken), *F. P.* 444 933 (Zuckermelasse), *D. R. P.* 242 522 und 252 164 von A. STUTZER (kolloide Stoffe, z. B. Eisenoxyd bzw. Kalksalpeter), *D. R. P.* 241 995 der OSTDEUTSCHEN KALKSTICKSTOFFWERKE (Asphalt), *D. R. P.* 295 142 von F. WINTERFELD (Dolomitsand und Siruplösung), *D. R. P.* 243 226 von H. SCHRÖDER (Lösungen von Chlorcalcium oder Chlormagnesium), *D. R. P.* 298 200 von O. NEUSS und H. STIEGLER (Torf und Salzlösung), *Ital. P.* 371 980/120 890 (Alkalisilicat), *F. P.* 423 072 (Zement oder Ton), *F. P.* 414 648 (Eisenoxyd oder Aluminiumoxyd und Wasser), *Ö. P.* 72521 (Gips), *D. R. P.* 303 079 von F. STEIMMIG (krystallwasserhaltige Neutralsalze), *D. R. P.* 262 473 von M. MÜLLER (Sulfitcelluloseablauge), dasselbe im *Ö. P.* 51861 und im *A. P.* 1 108 189, *D. R. P.* 304 965 von W. SCHWARZENAUER (Bitumenschieferöl und Bitumenschiefer), *D. R. P.* 306 237 (Bitumenschiefer und beliebige Öle oder Fettstoffe), *D. R. P.* 312 493 von H. S. GERDES (Carbolineum), *D. R. P.* 304 282 der A.-G. FÜR STICKSTOFFDÜNGER (Harnstoffnitrat), *D. R. P.* 313 414 von TH. WAAGE (Kalisalzlösung und Thomasschlackenmehl), *D. R. P.* 348 779 der RHENANIA und A. MESSERSCHMITT (Silicophosphate), *D. R. P.* 353 493 von W. SCHRAUTH (teilweises Neutralisieren mit

Naphthensäuren in Gemischen mit Neutralöl) und die *Zus. P.* 379418, 379,419, 389512 (organische Carbonsäuren, Sulfosäuren, flüssiges Harz). Nach dem *D. R. P.* 406852 der A.-G. FÜR STICKSTOFFDÜNGER soll Kalkstickstoff mit Wasser bei über 70° behandelt werden, so daß das nicht zur $Ca(OH)_2$-Bildung verbrauchte Wasser sogleich wieder verdampft.

Druckbehandlung bzw. Körnen von Kalkstickstoff, gegebenenfalls unter Zusatz geeigneter Substanzen, beschreiben folgende Patente: *D. R. P.* 231646 der BAYERISCHEN STICKSTOFFWERKE (Zusatz von geringen Mengen Wasser, Druckbehandlung und Wiederzerkleinern), *F. P.* 456765 (Zusatz von 30–40% Wasser, Körnen durch Sieben und Trocknen) — vgl. auch *Ö. P.* 88181 von MAC MAHON — und zahlreiche ähnliche Auslandspatente. A. MANN, *D. R. P.* 313129, schlägt die Behandlung in Riffelwalzen unter Zusatz von Zellpech und Zellstoffablauge vor. Ähnliche Vorschläge bringen: *E. P.* 163137 von O. SILBERRAD (Körnen unter Verwendung von Sulfitzellstoffablauge), *D. R. P.* 362448 von Ph. REINHARDT & CO. (Pressen zwischen Walzenpaaren unter Zusatz von Salzlösungen oder Öl), *D. R. P.* 379836 der SOCIÉTÉ L'AZOTE FRANÇAIS, Paris (Druckbehandlung in Walzen unter Wasserzusatz), *D. R. P.* 422623 der CHEMISCHEN FABRIK DR. HEPPES & CO., Hamburg (Körnen nach Zusatz von Kolloidstoffen des Schlicks, Faulschlamms od. dgl.), *D. P. a.* J 25021 IV/16 von P. JUNG (Zusatz geringer Mengen krystallwasserhaltiger Salze und nachfolgendes Pressen). Nach dem *D. R. P.* 401901 und 405247 der STOCKHOLMS SUPERFOSFAT FABRIKS A. B., Stockholm, wird Kalkstickstoff unter Zusatz von Wasser, Salzlösungen oder auch Säuren gekörnt; beim Trocknen soll die Dicke der Kalkstickstoffschicht dem Feuchtigkeitsgehalt und der gewünschten Korngröße angepaßt werden.

Bei allen Verfahren jedoch, bei denen Wasser als Zusatz vorgesehen wird, bildet sich in kurzer Zeit das für die Pflanzen giftige Dicyandiamid.

Eine Presse zur Herstellung von künstlichem Dünger in Stückenform wird beschrieben in dem *D. R. P.* 300801 von F. KILIAN, Maschinenfabrik, Berlin. Die ELEKTROCHEMISCHE G. M. B. H., Hirschfelde, will Kalkstickstoff in Hammermühlen mit kleiner Rostspaltweite körnen (*D. R. P.* 427658); nach derselben Firma soll beliebige Korngröße erzielt werden können, wenn beim Abfräsen der Kalkstickstoffblöcke (vgl. *D. R. P.* 423710) der Anstellwinkel des Drehstahls entsprechend eingestellt ist (*D. R. P.* 445321).

Um die Ätzwirkung des Kalkstickstoffs aufzuheben, ist die Verwendung von Säuren oder sonstigen sauren Agenzien naheliegend; sie wird deshalb von vielen Erfindern vorgeschlagen. Diese begnügen sich damit, eine ihnen praktisch erscheinende Säure anzugeben (in gasförmiger, in verdünnter oder konzentrierter flüssiger Form), ohne aber im allgemeinen auf mögliche Zersetzung bzw. Umwandlung, die bis zu Ammonsalzen führen kann, und Stickstoffverluste Rücksicht zu nehmen. Bei der Anwendung von Schwefelsäure und Salpetersäure ist außerdem zu bedenken, daß zur Neutralisation große Säuremengen benötigt werden. Die erhaltenen Produkte sind aber durchaus nicht so hochwertig, als daß sich die kostspielige Behandlung lohnen würde, abgesehen davon, daß die schädliche Dicyandiamidbildung sich nicht ohne weiteres vermeiden läßt.

Das CONSORTIUM D'ETUDES POUR L'INDUSTRIE DE L'AZOTE ET DE SES DÉRIVÉS (*F. P.* 597918) will trockenen Kalkstickstoff bei hohen Temperaturen mit Kohlensäure behandeln; hierbei soll auch die im Kalkstickstoff enthaltene Kohle unter Bildung von Kohlenoxyd verschwinden. Derselbe Erfolg wird erstrebt in dem *D. R. P.* 414425 der STOCKHOLMS SUPERFOSFAT FABRIKS A. B.; hiernach wird der Kalkstickstoff von freiem Kohlenstoff dadurch befreit, daß man ihn mit Gasen von geringem Sauerstoffgehalt bei Temperaturen von etwa 600° behandelt. Bei beiden Verfahren sind Stickstoffverluste infolge Zersetzung unvermeidlich. Das gleiche gilt für das *Schw. P.* 116161 der COMPAGNIE DE L'AZOTE ET DES FERTILISANTS, Genf, die Kalkstickstoff in einer Trommel bei 300° mit einem Strom von kohlensäurehaltigem Wasserdampf in innige

Berührung bringen will. Verwendung von Kohlensäure und Wasser wird vorgeschlagen in dem *D. R. P.* 235754 von O. F. CARLSON, im *A. P.* 982311 und 1386445 von J. M. A. STILLESEN und im *A. P.* 1049953 von F. S. WASHBURN. Nitrose Gase sollen zur Einwirkung gebracht werden nach dem *D. R. P.* 206949 der NORSK HYDRO-ELEKTRISK KVAELSTOF A. S. Ein Überschuß von verdünnter Schwefelsäure wird in dem *D. R. P.* 210808 von E. und G. POLACCI angegeben, verdünnte Salpetersäure von O. F. CARLSON im *Ö. P.* 66496. Saure Salze der Alkalien oder Erdalkalien sollen nach dem *D. R. P.* 219932 der STICKSTOFFWERKE G. M. B. H., Spandau, Verwendung finden.

Die Überführung von Kalkstickstoff in Kalisalpeter auf indirektem Wege wollen E. HENE und A. VAN HAAREN (*D. R. P.* 332002) erreichen, indem Kalkstickstoff unterhalb 100°, am besten bei 25—35°, mit Kaliumsulfat und Salpetersäure in Gegenwart von Wasser umgesetzt wird. Hierbei entsteht eine kaliumcyanamidhaltige Salpeterlauge, die beim Erhitzen Ammoniak liefert, aus dem durch Verbrennung die nötige Salpetersäure entsteht. In ähnlicher Weise soll nach dem *D. R. P.* 403861 der BAYERISCHEN STICKSTOFFWERKE und W. SCHENKE aus Kalkstickstoff Salpeter gewonnen werden, wobei unter Ausnutzung des Cyanamids (anstatt Ammoniak und Kohlensäure) der entstandene Gips in Ammonsulfat umgesetzt werden soll. Beachtung verdient das *D. R. P.* 439510 von K. A. HOFMANN, der Kalkstickstoff — für sich allein oder im Gemenge mit alkalischen Stoffen — in Gegenwart von Katalysatoren zu Nitrat oxydieren will (bei etwa 400°); es erscheint aber nicht sicher, ob hierbei vollständiger Umsatz ohne Stickstoffverluste möglich ist.

Eine Übertragung der Vorschläge in die Praxis ist wohl kaum zu erwarten.

Erwähnt seien noch die Verfahren, die die Herstellung von Mischdüngern aus Kalkstickstoff selbst bezwecken. Stickstoffhaltige Düngemittel will die SOCIÉTÉ D'ETUDES CHIMIQUES, Genf, erhalten (*D. R. P.* 376420), indem sie Kalkstickstoff mit Ammonnitratlösung versetzt, wobei das freiwerdende Ammoniak wieder mit Salpetersäure oder durch Umsatz mit Calciumnitrat in Ammoniumnitrat verwandelt wird. In ähnlicher Weise sollen Ammonsalze als Zusatz verwendet werden in dem *A. P.* 1546562, den *F. P.* 544286 und 577131 und dem *Schw. P.* 97067. Die Herstellung von phosphorsäurehaltigen Düngemitteln aus Kalkstickstoff direkt darf nicht so geschehen, daß Kalkstickstoff mit Superphosphat gemischt wird, da durch den freien Kalk die Phosphorsäure unlöslich gemacht würde. Um dies zu vermeiden, muß ein Überschuß von Säure angewendet werden, so daß diese Verfahren nicht rentabel sind: *D. R. P.* 255385 von D. LANDENBERGER (gemeinsamer Aufschluß von Kalkstickstoff und Rohphosphat mit Schwefelsäure), *D. R. P.* 268882 von O. UNGNADE und E. NOLTE (Behandeln von Kalkstickstoff mit einem Gemisch von Phosphorsäure und Schwefelsäure), *F. P.* 544705 von A. D'ERCOLE (Behandeln von Superphosphat und Kalkstickstoff mit Schwefelsäure), ferner die *A. P.* 1355369, 1360401, 1360402, 1614943 und 1618047 (Rohphosphat, Schwefelsäure und Kalkstickstoff), *Norw. P.* 39805 (Überschuß von Phosphorsäure). Auch die einfache Mischung von Kalkstickstoff mit Phosphaten soll gute Düngemittel ergeben: *Schw. P.* 84689 von P. DUTOIT (Thomasschlackenmehl, Kalkstickstoff, Kalisalze und Wasser). Verwendung von Calciumnitrophosphat wird vorgeschlagen in den *Schw. P.* 88387 und 97214; organische Abfallstoffe, Rohphosphat u. a. m. werden als Zusätze in dem *E. P.* 219384 und *F. P.* 569899 empfohlen.

Alle diese Vorschläge leiden unter dem einen oder anderen Mangel, so daß sie in der Praxis nicht zur Ausführung gekommen sind. Erfolg können nur die Verfahren haben, die auf wirtschaftliche Weise den Kalkstickstoff in ein hochwertiges Düngemittel überführen. Die Möglichkeit hierzu liegt vor durch Umwandlung des Kalkstickstoffs in Harnstoff, zumal im Gemisch mit anderen Düngemitteln.

Harnstoff und Harnstoffdünger. Die Gewinnung von Harnstoff aus Kalkstickstoff beruht auf der Überführung des Calciumcyanamids in freies Cyanamid

durch Wasser und Säure — vorzugsweise Kohlensäure — und darauffolgender Umwandlung des Cyanamids in Harnstoff durch Anlagerung von Wasser:



$$CaCN_2 + H_2O + CO_2 = CaCO_3 + CN \cdot NH_2; \quad CN \cdot NH_2 + H_2O = NH_2 \cdot CO \cdot NH_2.$$

Die praktische Durchführung geschieht so, daß fein gemahlener Kalkstickstoff unter Kühlung in eine entsprechende Menge Wasser eingerührt wird und hierauf rohe Kohlensäure, wie sie z. B. bei der Ammoniaksodafabrikation Verwendung findet, so lange eingeleitet wird, bis der gesamte Kalk des Kalkstickstoffs in kohlensauren Kalk übergeführt und der gesamte Stickstoff als freies Cyanamid in Lösung gegangen ist. Die Flüssigkeit wird hierauf durch Nutschen oder Filterpressen vom Rückstand in üblicher Weise getrennt, mit Schwefelsäure schwach angesäuert und in Gegenwart von Mangansuperoxyd, Zinnsäure und ähnlichen kolloidalen Substanzen auf etwa 70° erwärmt; dabei geht das Cyanamid durch Anlagerung von Wasser fast quantitativ in Harnstoff über, welcher durch Eindampfen der Lösung in langen Nadeln gewonnen wird.

Die zahlreiche Patentliteratur über Herstellung von Cyanamidlösungen bringt keine prinzipiellen Abweichungen von der eben angeführten Darstellungsweise; betont wird die Notwendigkeit, alkalische Reaktion der Lösung zu vermeiden, da sonst Polymerisation des Cyanamids zu Dicyandiamid einsetzt. Nach dem *D. R. P.* 267 514 wird zunächst nur so lange Kohlensäure in die Kalkstickstoffaufschlämmung eingeleitet, bis sämtliches Cyanamid als cyanamidkohlensaurer Kalk ausgefällt ist, der abfiltriert und weiterhin durch Kohlensäure in Gegenwart von Wasser zerlegt wird (Beseitigung von Chlorcalcium — bei Verwendung von Kalkstickstoff nach POLZENIUSS-KRAUSS — und Dicyandiamid). Gehaltreiche Cyanamidlösungen erhält man nach dem *D. R. P.* 302 515 der A.-G. FÜR STICKSTOFFDÜNGER. Eine Vorbehandlung des Kalkstickstoffs mit Kohlensäure gibt das *D. R. P.* 302 495 an (H. DANNEEL und ELEKTRIZITÄTSWERK LONZA). WARGÖNS A. B. und J. H. LIDHOLM benutzen Cyanamidlösung im Kreislauf (*D. R. P.* 343 248). Die daselbst angegebene Apparatur wird verbessert im *D. R. P.* 371 979; weiterhin soll die Kohlensäure in die stark bewegte Flüssigkeit eingeleitet werden (*D. R. P.* 354 949). Wichtig ist das *D. R. P.* 364 972 derselben Firma, wonach die Alkalität der Mischung unter halbnormal gehalten werden und die Temperatur nicht unter 30° fallen soll (*Schwed. P.* 53529). Das *D. R. P.* 300 632 von G. ZARNIKO betrifft eine Apparatur zur Gewinnung von Cyanamidlösungen.

Die Herstellung von Cyanamidlösungen ist gleichfalls Gegenstand zahlreicher Auslandspatente, die keine besonderen Neuigkeiten aufweisen. Es werden nur Änderungen der Temperatur, der Art der Säure (Schwefelsäure, schweflige Säure) und sonstiger Bedingungen vorgeschlagen (COMPAGNIE DE L'AZOTE ET DES FERTILISANTS, AMERICAN CYANAMID CO., THE ROESSLER & HASSLACHER CHEMICAL CO., SOCIÉTÉ D'ETUDES CHIMIQUES, Genf, STOCKHOLMS SUPERFOSFATFABRIKS A. B.).

Die Anlagerung von Wasser an Cyanamid unter Bildung von Harnstoff wird durch Katalysatoren wesentlich beschleunigt (H. KAPPEN, Die Katalyse des Cyanamids). Während das *D. R. P.* 239 309 der STOCKHOLMS SUPERFOSFAT A. B. diese noch nicht vorsieht, betreffen die nachfolgenden Patente die Anwendung verschiedener Katalysatoren: *D. R. P.* 254 474 von H. IMMENDORFF und H. KAPPEN (Mangansuperoxydhydrate), *D. R. P.* 256 524 (Zinndioxyd, Chromhydroxyd), *D. R. P.* 256 525 (Mangansuperoxyd) derselben Verfasser, *D. R. P.* 301 278 der *M. L. B.* (Eisenoxyduloxyd — Abfallschlamm bei der Reduktion organischer Nitrokörper), *D. R. P.* 346 066 der A.-G. FÜR STICKSTOFFDÜNGER (Einwirkung von Katalysatoren im status nascendi), *D. R. P.* 377 007 von E. FREUND und *Schering* (Einwirkung wässeriger Metallsalzlösungen, die unlösliche Hydroxyde bilden), *D. R. P.* 426 671 von H. GOLDSCHMIDT und DR. V. VIETINGHOFF, CHEMISCH-TECHNISCHE G. M. B. H., Berlin (Verwendung von Adsorptionsverbindungen der Schwermetalle mit Hydrogelen der Kieselsäure u. s. w.). Die Entfernung der Katalysatorgifte behandelt das *D. R. P.* 301 263 der A.-G. FÜR

STICKSTOFFDÜNGER, Aufrechterhalten der sauren Reaktion das *D. R. P.* 257 642 von H. IMMENDORFF und H. KAPPEN (das *D. R. P.* 257 643 derselben Verfasser verlangt neutrale Reaktion); das Einhalten der sauren Reaktion wird nach dem *Schw. P.* 103 886 der ELEKTRIZITÄTSWERKE LONZA A.-G. dadurch erreicht, daß man die Cyanamidlösung in die Säure eintreten läßt und nicht umgekehrt. Unter Druck soll gearbeitet werden nach dem *D. R. P.* 267 207 (H. IMMENDORFF und H. KAPPEN) und *Schw. P.* 100 177 (SOCIÉTÉ D'ETUDES CHIMIQUES, Genf). Das *D. R. P.* 397 602 legt Wert auf Einhalten konstanter Reaktionstemperaturen sowie Eindampfen im Vakuum.

Herstellung von Salzen betreffen die nachstehenden Patente: *D. R. P.* 285 259 des ÖSTERREICHISCHEN VEREINS FÜR CHEMISCHE UND METALLURGISCHE PRODUKTION, Aussig (Herstellung von Harnstoffnitrat; Einhalten schwach saurer Reaktion), *D. R. P.* 335 663 von O. NYDEGGER und H. SCHELLENBERG (Harnstoff bzw. Harnstoffnitrat; Einwirkung der Säure in Gegenwart von Calciumnitrat), *A. P.* 1 572 638, *Ö. P.* 83395 des ÖSTERREICHISCHEN VEREINS (phosphorsaurer Harnstoff), *D. R. P.* 422 074 der SOCIÉTÉ D'ETUDES CHIMIQUES, Genf (Harnstoffsalze; Gegenwart von Schwefelsäure und solcher Salze, die den Säurerest des herzustellenden Salzes enthalten). — Das Eindampfen von Harnstofflösungen, bei denen leicht Verseifung und Ammoniakverluste auftreten können, wird behandelt in den *D. R. P.* 299 132 der A.-G. FÜR STICKSTOFFDÜNGER (Aufrechterhalten der sauren Reaktion), *D. R. P.* 422 075 der SOCIÉTÉ DES PRODUITS AZOTÉS (Eindampfen unter vermindertem Druck); das *D. R. P.* 299 133 von G. A. KRAUSE & Co., München, beschreibt das Eindampfen und Trocknen von Harnstofflösungen nach dem KRAUSE-Trocknungsverfahren. Direkte Herstellung von Harnstoff aus Kalkstickstoff soll möglich sein nach dem *D. R. P.* 301 262 der A.-G. FÜR STICKSTOFFDÜNGER, indem man die Reaktion unmittelbar in dem Brei aus Kalkstickstoff und Wasser unter Hinzufügen von Kohlensäure vor sich gehen läßt.

Der Verwendung von Harnstoff selbst als Düngemittel, dessen ausgezeichneter Düngewert unumstritten ist, kommt nur eine beschränkte Bedeutung zu, da sein hoher Stickstoffgehalt (etwa 46%) eine entsprechend feine Verteilung im Boden verlangt, die im großen nur schwierig zu erreichen ist. Dagegen haben Mischungen von Harnstoff und vorzugsweise Superphosphat einige Bedeutung erlangt; leider sind diese Mischdünger mehr oder minder hygroskopisch, ein Nachteil, den man noch nicht ganz hat überwinden können. Über den Verbleib der bei der Harnstoffherstellung anfallenden Calciumcarbonat-Schlämme schweigen sich im allgemeinen die Patente aus, doch ist anzunehmen, daß diese Rückstände zum Teil mit in den Düngemitteln enthalten sind (s. auch *E. P.* 182 134).

Während einige Patentvorschläge lediglich die Mischung von Phosphaten und Harnstoff vorsehen, soll nach anderen Patenten Superphosphat verwendet werden, das wiederum nach anderen Vorschlägen aus unlöslichen Phosphaten erst entstehen soll unter Ausnutzung der sauren Reaktion der Harnstoffsalze.

Die Patente der *BASF*, die bekanntlich Harnstoff (s. d.) nach einem anderen Verfahren herstellt, betreffen Düngemittel aus Harnstoff und Superphosphat (*D. R. P.* 286 491, 299 855, 388 469 u. a. m.) oder Harnstoff-Kalksalpeter-Mischungen (*D. R. P.* 295 548, 339 567 u. a. m.). Es mögen noch erwähnt werden: *D. R. P.* 304 184 der *M. L. B.* (Harnstoff im Gemenge mit den Rückständen der Herstellung), *D. R. P.* 396 215 der ALLGEMEINEN GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE M. B. H., Berlin (Mischung von Phosphaten mit Harnstoff), *D. R. P.* 308 441 der A.-G. FÜR STICKSTOFFDÜNGER (Harnstoffnitrat mit Überschuß von säurebindenden Stoffen), *D. R. P.* 341 933 der NORSK HYDRO ELEKTRISK KVAELSTOF A. S. (Harnstoffnitrat mit unlöslichen Phosphaten) und die zahlreichen Patente der A.-G. FÜR STICKSTOFFDÜNGER über Harnstoffsuperphosphatdüngemittel (*D. R. P.* 303 852—303 856). Nach dem *D. R. P.* 421 852 derselben Firma wird ein harnstoffhaltiges Düngemittel erhalten durch Behandeln von Kalkstickstoff mit Säuren und Wasser bei solchen Temperaturen, daß das

freiwerdende Wasser verdampft. – Die Auslandspatente weisen ihrem Inhalt nach keine großen Abweichungen von den deutschen Patenten auf: *F. P.* 547514 der SOCIÉTÉ ANONYME DE PRODUITS CHIMIQUES DE ST. DENIS, Paris (phosphorsäure- und harnstoffhaltiges Gemisch), *E. P.* 151 597, 155 598, 154 562 u. a. der SOCIÉTÉ D'ETUDES CHIMIQUES, Genf, *Schw. P.* 97213 der SOCIÉTÉ DES PRODUITS AZOTÉS (Harnstoff und unlösliche Phosphate unter Natriumbisulfatzusatz), *A. P.* 1495270 von J. M. A. STILLESEN (Mischung mit Superphosphat) und ähnlich *A. P.* 1 542 986 und 1 559 516.

In außerdeutschen Ländern hat man die Herstellung von Harnstoff-Phosphat-Gemischen in größerem Maßstabe aufgenommen. Ein solches Produkt, Phosphazote genannt, hauptsächlich aus Harnstoff und Superphosphat bestehend, wird nach den Patenten der SOCIÉTÉ D'ETUDES CHIMIQUES, Genf, und der SOCIÉTÉ DES PRODUITS AZOTÉS, Paris, sowohl in Frankreich als auch in der Schweiz gewonnen; z. B. fabrizierte im Jahre 1923 das in Martigny, Schweiz, gelegene Werk der SOCIÉTÉ DES PRODUITS AZOTÉS 1750 *t* Phosphazote; in Frankreich stellt es außer anderen Firmen die SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DES PRODUITS CHIMIQUES BOZEL-MALÉTRA, Paris, in zwei verschiedenen Qualitäten her (11 bzw. 4% Stickstoff und 11 bzw. 12% wasserlösliche Phosphorsäure).

Die Herstellung erfolgt derart, daß Calciumcyanamid mit Wasser angerührt und CO_2 aus den Kalköfen eingeleitet wird. Durch Filtration wird das $CaCO_3$ von dem in Wasser leicht löslichen Cyanamid (CN_2H_2) getrennt, die Lösung durch Zusatz von Schwefelsäure katalysiert und das Cyanamid in Harnstoff verwandelt. Beim Zusatz von natürlichen Phosphoriten werden diese durch die Schwefelsäure aufgeschlossen und in Superphosphat verwandelt (vgl. *D. R. P.* 429 847).

Vitazote (SOCIÉTÉ D'ETUDES CHIMIQUES; *D. R. P.* 399 680) ist ein harnstoffhaltiges Düngemittel, das erhalten werden soll durch Vermischen der aus Kalkstickstoff erzeugten Cyanamidlösungen mit schwach sauren humushaltigen Stoffen, z. B. Torf, gegebenenfalls unter Zusatz von Phosphaten. Das Produkt wird von der COMPAGNIE DE ST. GOBAIN, Paris, fabrikmäßig hergestellt; in der Schweiz hat sich die COMPAGNIE DE L'AZOTE ET DES FERTILISANTS, Genf, versuchsweise mit der Herstellung dieses Erzeugnisses beschäftigt.

Harnstoff findet noch mancherlei andere Verwendung, z. B. für die Gewinnung von Veronal; auch die Darstellung von Kunstharzen (Pollopas und ähnlichen Produkten) nach F. POLLAK sowie der *BASF* durch Kondensation von Harnstoff und Formaldehyd – dieses Produkt soll auch als schwerlösliches Düngemittel dienen (*D. R. P.* 431 585) – sei hier kurz erwähnt und wegen Einzelheiten auf den Beitrag Kunstharze verwiesen.

Herstellung von Ammoniak.

Das Verfahren der Ammoniakgewinnung aus Kalkstickstoff wird augenblicklich zurückgedrängt durch andere Methoden (s. Ammoniak, Bd. **I**, 349), hat aber während des Krieges einen großen Teil des zur Salpetersäureherstellung benötigten Ammoniaks liefern müssen.

Die Grundlage des Verfahrens bildet das *D. R. P.* 134 289 von A. FRANK unter Mitwirkung von G. ERLWEIN aus dem Jahre 1900, auf dem sich alle weiteren Erfindungen und Verfahren aufbauen. Der Patentanspruch lautet: „Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak, dadurch gekennzeichnet, daß man Cyanamidsalze bei höherer Temperatur der Einwirkung von Wasserdampf bzw. Wasser, ev. unter Druck, unterwirft." Die Durchführung der Reaktion, die zwar exotherm nach der Gleichung: $CaCN_2 + 3\,H_2O = CaCO_3 + 2\,NH_3$ verläuft, bietet in der Praxis einige Schwierigkeiten. Es hat sich gezeigt, daß ein quantitativer Umsatz nur bei erhöhter Temperatur, etwa 180°, und bei Gegenwart von relativ viel Wasser zu erzielen ist (Druckerhitzung im Autoklaven). Die Versuche, den fein gepulverten Kalkstickstoff bei erhöhter Temperatur direkt mit erhitztem Wasserdampf zu verseifen, sind daran gescheitert, daß die Umsetzung mit genügender Geschwindigkeit erst bei solchen Temperaturen (400° und höher) vor sich geht, wo schon ein Teil des Ammoniaks in seine Elemente zerfällt.

Nach dem *F. P.* 445 576 soll in einem schachtähnlichen Apparat hocherhitzter Kalkstickstoff durch erhitzten Wasserdampf zersetzt werden. E. WIEDEMANN (*D. R. P.* 311 959 und 321 204) will aus Kalkstickstoff mit überhitztem Wasserdampf bei 150—250° im Gegenstromprinzip trockenes Ammoniak gewinnen. Das Verfahren soll kontinuierlich arbeiten und trockene Zersetzungsrückstände liefern. H. FRISCHER, *D. R. P.* 339 627, will ebenfalls einen festen Rückstand erhalten durch Erhitzen von Kalkstickstoff mit wasser- und wasserstoffabspaltenden organischen Stoffen, wie z. B. Braunkohle. Ganz ähnlich will die FABRIQUE NATIONALE DE PRODUITS CHIMIQUES ET D' EXPLOSIFS in ihrem *F. P.* 587 803 und *Zus. P.* 29830 Ammoniak gewinnen durch Trockendestillation von Gemengen aus Kalkstickstoff und Torf, Braunkohle oder Brauereiabfällen. Der noch unzersetzten Kalkstickstoff enthaltende Rückstand soll mit Dampf und Luft (oder Stickstoff) bei wenigstens 400° behandelt werden, um den restlichen Kalkstickstoff zu zersetzen; nebenher soll noch Ammoniak entstehen aus dem abgespaltenen Wasserstoff und Stickstoff. Aus dem nunmehr verbleibenden Rückstand sollen bei höherer Temperatur mittels Stickstoffs Cyanverbindungen erhalten werden, aus denen abermals Ammoniak durch Verseifen zu gewinnen wäre. Das Verfahren ladet nach dieser Beschreibung nicht gerade zu Versuchen ein. V. EHRLICH und STICKSTOFFWERKE A.-G. RUŠE (*D. R. P.* 384 223 = *Ö. P.* 96270) wollen Kalkstickstoff mit Wasser und Säure, z. B. Kohlensäure, in Cyanamid oder verwandte Produkte überführen. Die erhaltene pulverige Masse soll dann bei Temperaturen unterhalb 400 bis 500° in kontinuierlichem Verfahren mit Wasserdampf zersetzt werden.

Alle diese Patente sind aus obengenannten Gründen abzulehnen. Eine Ausnahme bildet das *D. R. P.* 198 706 der GESELLSCHAFT FÜR STICKSTOFFDÜNGER, Westeregeln, wonach Kalkstickstoff mit *konz.* Chlorcalciumlösung innig verrührt und die Mischung mit Wasserdampf bis zur Trockne erhitzt wird. Hierbei bilden sich zunächst in exothermer Reaktion aus dem Ätzkalk und dem Chlorcalcium sog. Oxychloride, die das chemisch fest gebundene Wasser erst bei höherer Temperatur wieder abgeben, wodurch gleichmäßige Verseifung durch die ganze Masse hindurch bewirkt wird; demgemäß lassen sich fast quantitative Ausbeuten an Ammoniak erzielen.

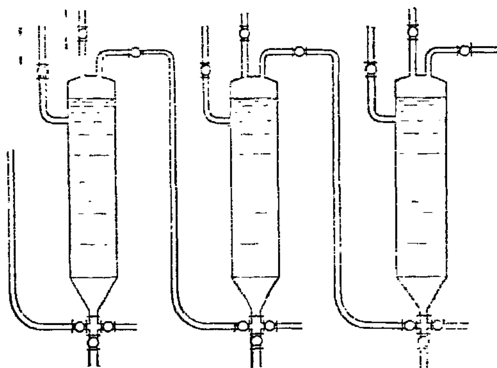


Abb. 16. Kalkstickstoffzersetzer nach *D. R. P.* 251 934.

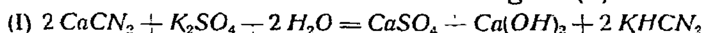
Im Gegensatz zu dem „Trockenverfahren" beschäftigen sich naturgemäß viele Erfinder mit dem aussichtsreicheren „Naßverfahren". Die BAYERISCHEN STICKSTOFFWERKE (*D. R. P.* 236 705) benutzen einen Gegenstromapparat nach Art der Ammoniakdestillationskolonnen, wobei auf das Gemisch von Kalkstickstoff und Wasser Wasserdampf zur Einwirkung gelangt, dessen Druck nur 2—3 *Atm.* betragen soll; bei den Temperaturen, die diesem Druck entsprechen, ist jedoch die Verseifung von Kalkstickstoff praktisch nicht restlos durchführbar. Der ÖSTERREICHISCHE VEREIN FÜR CHEMISCHE UND METALLURGISCHE PRODUKTION, Aussig (*D. R. P.* 251 934; Abb. 16), erkennt demgegenüber richtig, daß Zersetzungstemperaturen von 180° nötig sind. Der hierzu erforderliche Druck soll dadurch erreicht werden, daß eine Anzahl zylindrischer Gefäße ringförmig hintereinander geschaltet wird, so daß jedes Gefäß der Reihe nach als erstes, zweites und so fort und schließlich als letztes dienen kann. In das jeweils erste Gefäß soll durch Einleiten von direktem Dampf oder durch Erwärmung von außen unter dem dort herrschenden höchsten Druck die Ammoniakentwicklung beendet und nach Ausschaltung des Gefäßes der Rückstand abgelassen werden. Über Einführung des Verfahrens in die Praxis ist nichts bekannt geworden.

Wie das vorstehende Patent bezweckt das *D. R. P.* 268 185 von H. KOPPERS teilweise Wiedergewinnung der im Dampf enthaltenen Wärmeenergie und stetige Durchführung des Prozesses. Der Erfinder beschreibt eine Sonderausführung der Destillierkolonne mit einer Rührvorrichtung. Eine ähnliche Kolonne wird von C. OTTO & CO., Dahlhausen, vorgeschlagen (*D. R. P.* 303 842); auch im *A. P.* 1 183 885 von W. S. LANDIS und AMMO-PHOS CORP. wird eine Zersetzungsapparatur für Kalkstickstoff beschrieben.

Um die Verseifung des Kalkstickstoffs zu beschleunigen, hat man den Zusatz von verschiedenen Stoffen vorgeschlagen, die zum Teil auch eine Herabsetzung der Reaktionstemperatur bezwecken: Nach dem *D. R. P.* 244 452 von E. Colett und M. Eckardt, Oslo, soll in Gegenwart von krystallisiertem Calciumnitrat gearbeitet und der Zersetzungsrückstand mit Salpetersäure neutralisiert werden. Die Zersetzung braucht nicht bis zur völligen Verseifung getrieben zu werden, da der Rückstand als Düngemittel Verwendung finden soll. Der Vorschlag von J. H. Lidholm (*D. R. P.* 277 525), der in Gegenwart von Alkalihydroxyd oder Alkalicarbonat arbeiten und dadurch höhere Reaktionsgeschwindigkeit erzielen will (vgl. auch *Ztschr. Elektrochem.* **24**, 385 [1918]), wird wieder aufgegriffen von W. S. Landis (z. B. *Journ. Ind. engin. Chem.* **1916**, 156, wo auch das in Amerika s. Z. geübte Verfahren der Ammoniakgewinnung ausführlich beschrieben ist); in seinem *A. P.* 1 149 653 wird ein Zusatz von Alkalisulfat und Alkalicarbonat vorgesehen (*A. P.* 1 163 095: Alkalihydroxyd). In gleicher Weise soll nach dem *D. R. P.* 299 071 (Dr. Bambach & Co., Chemische G. m. b. H., Köln) ein Arbeiten bei Temperaturen von 40—100° gestattet sein durch den Zusatz von Alkalicarbonat; die Umsetzung soll in 2—3^h quantitativ sein. Das Verfahren arbeitet angeblich ohne künstlich erhöhten Druck und gewinnt als Nebenprodukt Alkalihydroxyd. — Der Kuriosität halber sei auch noch das *Ital. P.* 115 959 von Morani erwähnt, der die Zersetzung des Kalkstickstoffs beschleunigen und vervollkommnen will dadurch, daß er das Calciumcyanamid mit Kalkmilch durchknetet und hierauf der Einwirkung des heißen Wassers bzw. Dampfes aussetzt. Durch ein derartiges Verfahren ist irgend welcher Erfolg nicht zu erzielen, da ja der technische Kalkstickstoff einen sehr großen Überschuß an freiem Kalk enthält.

Zahlreich sind die Vorschläge, die auf eine direkte Gewinnung von Ammonsalzen abzielen; noch zahlreicher sind die „Kombinationsverfahren", die die Kalkstickstoffzersetzung mit anderen bekannten Verfahren nutzbringend zusammenkoppeln wollen. Der Gehalt an freiem Ätzkalk soll nach dem *D. R. P.* 301 321 der Chemischen Fabrik Kalk G. m. b. H., Köln, ausgenutzt werden, indem bei der Zersetzung von Kalkstickstoff beliebige gesättigte Lösungen von Ammonsalzen hinzugefügt werden, wobei diese gleichfalls unter Ammoniakabspaltung zersetzt werden. Nach dem *D. R. P.* 299 131 (Dr. Bambach & Co.) soll Ammoniumsulfat direkt gewonnen werden durch Zusatz von Natriumbisulfat und Wasser zum Kalkstickstoff. R. Mewes, Berlin (*D. R. P.* 305 082 und 331 886) will Ammonsalze herstellen durch Behandeln von Kalkstickstoff mit Lösungen von Alkalichlorid und Magnesiumchlorid oder Mischungen beider, wobei das gebildete Ammoniumchlorid gegebenenfalls durch Sublimation gewonnen werden soll und Soda oder Pottasche sich als Nebenprodukte ergeben sollen. Bezweckt wird die Verwendung der Endlaugen der Kaliindustrie; über die Ausführung dieses Verfahrens in der Praxis ist jedoch nichts bekannt geworden. Gleiches gilt für die zahlreichen Vorschläge, die eine Gewinnung von Alkalicarbonaten neben Ammoniak bzw. Ammoniumsalzen bezwecken. J. Delmar, Stockholm (*D. R. P.* 333 748), will die Kalkstickstoffzersetzung mit der Sodagewinnung nach Solvay kombinieren. Die sonst mit Ätzkalk zu regenerierende Chlorammoniumlösung wird hier mit Kalkstickstoff gemischt, mit Dampf bei niederem Druck gekocht, bis das Ammoniak der Chlorammoniumlauge ausgetrieben ist, worauf bei erhöhter Temperatur das gebildete Dicyandiamid in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt wird; die Kohlensäure wird neben der aus den Kalköfen erhaltenen wieder für die Carbonisierung verwendet. Das *D. R. P.* 303 843 der Bayerischen Stickstoffwerke und N. Caro schlägt ebenfalls vor, die Ammoniaksodaherstellung mit der Erzeugung von Kalkstickstoff unter Gewinnung von Ammoniumchlorid zu kombinieren. Die sonst erhaltenen Chlorcalcium-Abfallwässer sollen hierdurch vermieden werden; über den Verbleib der entstehenden Kalkschlämme wird nichts gesagt. In dem *D. R. P.* 346 244 (Elektrizitätswerke Lonza A.-G. und H. Danneel) wird in ähnlicher Weise

die Herstellung von Soda neben Salmiak aus Kalkstickstoff vorgeschlagen. J. Baumann (*Chem.-Ztg.* **1920**, 159) erörtert dasselbe Thema und befürwortet die Gewinnung von Ammoniumbicarbonat als Düngemittel aus Kalkstickstoff (vgl. *D.R.P.* 313827). Das im Kriege als Abfallprodukt vorhanden gewesene Natriumbisulfat hätte nach E. Berl (*Ztschr. angew. Chem.* **1921**, 517) Verwendung finden können, um aus Kalkstickstoff über Natriumcyanamid Soda bzw. Ätznatron herzustellen. So wird auch in den Patenten von E. Hene und A. van Haaren (*D. R. P.* 302535, 306315, 307011) zunächst die Gewinnung von Monoalkalicyanamiden angestrebt, die unter Verseifung Ammoniak und Alkalicarbonat liefern sollen. Das hübsche Verfahren des *D. R. P.* 302535 ist während einiger Zeit zur Herstellung von Pottasche benutzt worden. Es wurde gemäß dem *D. R. P.* 306315 von E. Hene und A. van Haaren durch Umsetzung von Kalkstickstoff mit Kaliumsulfat zuerst Kaliumcyanamid (I) erhalten, das dann unter den gewählten Reaktionsbedingungen sofort weiter in Ammoniak und Kaliumcarbonat übergeht (II).



$$(I)\quad 2\,CaCN_2 + K_2SO_4 + 2\,H_2O = CaSO_4 + Ca(OH)_2 + 2\,KHCN_2$$



$$(II)\quad 2\,KHCN_2 + 5\,H_2O = K_2CO_3 + 4\,NH_3 + CO_2$$

Das Verfahren wurde aufgegeben, weil es schwierig war, die im technischen Kaliumsulfat vorhandenen Fremdsalze restlos aus den Pottaschelaugen zu entfernen und reine handelsübliche Pottasche herzustellen.

Auf indirektem Wege will A. Wipfler (*D. R. P.* 384562) vorgehen, der aus Kalkstickstoff, Alkalisulfat und Alkalichlorid nach bekannten Reaktionen zu Alkalihydroxyden und Alkalicarbonaten neben Ammonchlorid gelangen will. Direkte Herstellung von Ammoniumsalzen unmittelbar aus Kalkstickstoff wird möglich nach dem *D. R. P.* 299141 der A.-G. für Stickstoffdünger; es werden vorzugsweise Salze der Erdalkalien und des Magnesiums verwendet, die sich mit Ammoniumcarbonat umsetzen. Der Kalkstickstoff wird zuerst mit Wasser und Kohlensäure vorbehandelt und das erhaltene Cyanamid beispielsweise mit Calciumnitratlösung auf über 100° unter Druck erhitzt, wobei Ammoniumnitrat und Calciumcarbonat entsteht. Schnellerer Umsatz wird erzielt, wenn man in Gegenwart von solchen Katalysatoren arbeitet, die die Bildung von Harnstoff aus Cyanamid bewirken. In dem *Zus. P.* 300141 gelangt an Stelle des verwendeten Cyanamids Dicyandiamid zur Verwendung, bzw. die durch Behandlung von Kalkstickstoff mit warmem Wasser erhaltenen Lösungen.

Für die Herstellung von Ammoniak aus Kalkstickstoff kommt für die Praxis das nachstehende Verfahren allein in Betracht, das auch in außerdeutschen Ländern, so in Amerika, nach deutschem Vorbild Anwendung gefunden hat. Die Abb. 17 stellt eine Anlage zum Zersetzen von Kalkstickstoff dar, wie sie nach Angaben der A.-G. für Stickstoffdünger, Köln, von der Firma A. Borsig, Berlin-Tegel, hergestellt worden ist.

Das Ausgangsmaterial muß, um Explosionen zu verhüten, carbid- und phosphidfrei sein. Ist dies nicht der Fall, so muß in besonderen Apparaten, wie z. B. in den schon beschriebenen Hydromixern, der schädliche Gehalt an Calciumcarbid u. s. w. auf ein Minimum reduziert werden, natürlich unter peinlicher Vermeidung einer Wärmesteigerung, die Ammoniakverluste bedingen könnte. Es ist selbstverständlich auch möglich, die Befreiung des Kalkstickstoffs von Acetylen und Phosphorwasserstoff im Autoklaven selbst vorzunehmen; dies erfordert jedoch besondere Vorsichtsmaßregeln, wie z. B. beim Einbringen ständiges Absaugen der gebildeten Gase. Der in einem Vorratssilo gelagerte Kalkstickstoff gelangt, nachdem er die automatische Waage *A* passiert hat, in den Autoklaven *B*. Dieser ist aus Flußeisen gefertigt und mit einem Rührwerk versehen; Kontrollinstrumente, wie Thermometer und Manometer, lassen den Verlauf der Reaktion genau beobachten; auch ist durch ein Sicherheitsventil dafür gesorgt, daß der Druck von 15 *Atm.* nicht überschritten wird. Der Autoklav wird zunächst bis zu einer

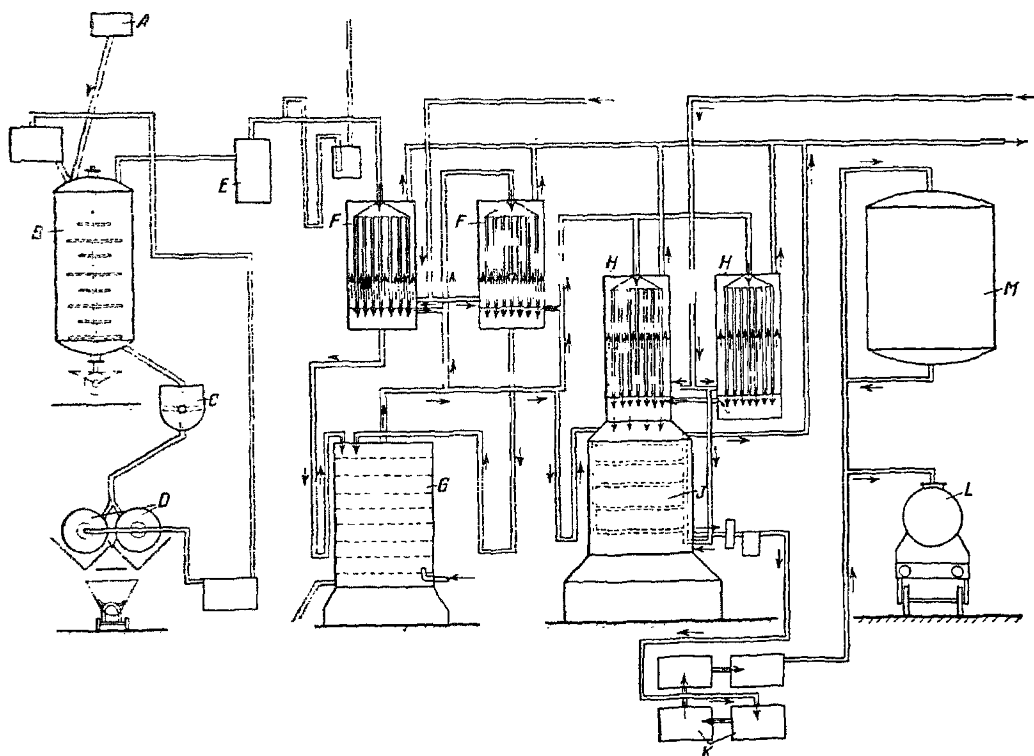


Abb. 17. Schema einer Anlage zur Gewinnung von Ammoniak aus Kalkstickstoff nach A.-G. FÜR STICKSTOFFDÜNGER, Köln, erbaut von A. BORSIG Berlin-Tegel.
A Automatische Waage; *B* Autoklav; *C* Schlammsammelkasten; *D* Trommelnutsche; *E* Schlammfänger; *F* Kolonne; *G* Zersetzer; *H* Kolonnenkühler, *I* Zellenkühler; *K* Kellerbehälter für Ammoniakwasser; *L* Kesselwagen für Ammoniakwasser; *M* Vorratsbehälter für Ammoniakwasser.

bestimmten Höhe mit Wasser gefüllt; nach Ingangsetzen des Rührwerkes wird der feinpulverige Kalkstickstoff langsam hinzugegeben und darnach der Autoklav dicht verschlossen. Durch die Dampfleitung tritt nun hochgespannter Dampf zu der Mischung, die alsbald Ammoniak abgibt; die Reaktion setzt lebhaft ein, sobald der Druck auf etwa 3 *Atm.* gestiegen ist, so daß die Dampfzufuhr unterbrochen werden kann. Sobald der Druck auf 10 *Atm.* oder höher gestiegen ist, öffnet man das Gasventil, wodurch das Ammoniakdampfgemisch in die Kondensationsanlage entweichen kann. Um das vollständige Austreiben des Ammoniaks zu sichern, ist es nötig, von neuem Dampf einzuleiten, sobald der Druck stärker gesunken ist. Häufige Untersuchungen der durch die Probeventile entnommenen Proben auf Ammoniak lassen die beendete Umsetzung erkennen, was nach $8-12^h$ der Fall ist. Nunmehr wird bei geschlossenem Gasventil der Ablaßschieber geöffnet und der Kalkschlamm in den mit Rührer versehenen Schlammsammelkasten *C* abgelassen, von dem er entweder in Klärteiche gepumpt oder besser, um auch noch den geringen Ammoniakgehalt des Kalkwassers auszunutzen, nach den rotierenden Zellenfiltern oder Trommelnutschen *D* gebracht wird, in denen die Lauge vom eigentlichen Kalkschlamm getrennt wird und so wieder bei einer neuen Verseifung Verwendung finden kann.

Das aus dem Autoklaven strömende Gas-Dampf-Gemisch, das ungefähr 8—10% Ammoniak enthält, passiert zunächst einen Schlammfänger *E* und wird in den Kolonnen *F* auf etwa 100° heruntergekühlt. Hierbei wird ein Teil des Dampfes verflüssigt, der erhebliche Mengen von Ammoniak gelöst enthält; dieser Anteil wird in dem Zersetzer *G* durch Dampf ausgetrieben und mit dem übrigen Ammoniak-

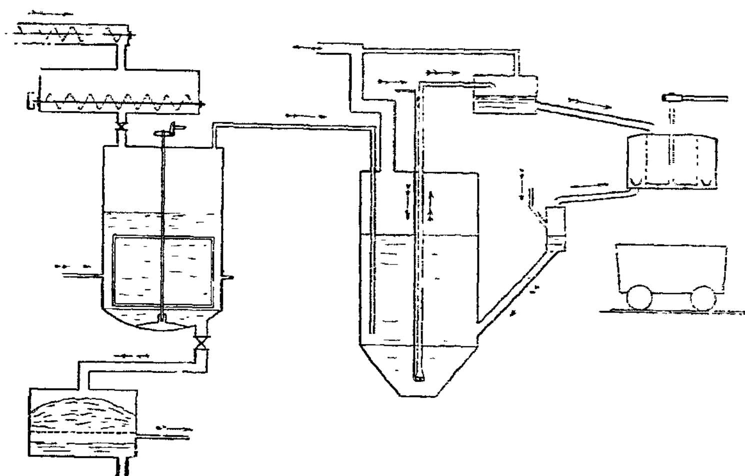


Abb. 18. Apparat zur Herstellung von Ammoniumsulfat aus Kalkstickstoff.

dampfstrom vereinigt. Durch die weiter noch vorhandenen Kolonnenkühler *H* tritt abermals Abkühlung ein, und schließlich fließt aus dem Zellenkühler *I* das nunmehr konzentrierte Ammoniakdampfgemisch als 25—30%iges Ammoniakwasser in die Kellerbehälter *K*, aus denen es je nach Bedarf in die Kesselwagen *L* gepumpt oder aber in einen großen Vorratsbehälter *M* übergeführt werden kann.

Wird die Gewinnung von Ammonsulfat beabsichtigt, so tritt an die Stelle der Ammoniakkondensationsanlage eine mit Schwefelsäure gefüllte Absorptionsapparatur (Abb. 18). Das bei der Sättigung der Schwefelsäure mit Ammoniak sich abscheidende Ammonsulfat wird durch Druckluft- oder Dampfheber aus dem Absorber nach dem Sammelgefäß überführt, von wo aus es in die Zentrifuge gelangt, aus der die ausgeschleuderte Lauge nach dem Absorber zurückfließt. Das trocken zentrifugierte Ammonsulfat wird in bekannter Weise weiterverarbeitet.

Leitet man das Ammoniak in Phosphorsäure oder in eine Mischung von Mineralphosphaten und Schwefelsäure, so wird Ammonphosphat erhalten bzw. ein hochwertiges Stickstoff-Phosphor-Düngemittel. Produkte dieser Art (z. B. mit 20% NH_3 und 20% P_2O_5) sind zeitweilig in Amerika von der American Cyanamid Co. hergestellt und unter dem Namen „Ammophos" vertrieben worden.

In einer in Knapsack im Kriege betriebenen Anlage zur Gewinnung von Ammoniak aus Kalkstickstoff, die mit 40 Autoklaven arbeitete, konnten täglich bis zu 250 *t* Kalkstickstoff verarbeitet werden, die etwa 240 *t* 25%iges Ammoniakwasser lieferten.

Die Darstellung von Ammoniakwasser oder Ammonsulfat aus Kalkstickstoff wird heutzutage nur noch in wenigen Ländern ausgeübt; diese Methode dürfte wohl durch das synthetische Ammoniak-Verfahren (Bd. I, 363) immer mehr zurückgedrängt werden.

Als Übelstand hat sich die Beseitigung der großen Schlammengen gezeigt, die bisher als lästiger Ballast auf die Halden gefahren worden sind, da eine Weiterverarbeitung zu kostspielig ist. Die Zusammensetzung des feuchten Rückstandes schwankt je nach dem Wassergehalt. Ein wenig abgelagertes Material aus Kalkstickstoff (nach Polzeniuss-Krauss) enthielt noch 39,7% Wasser; in der trockenen Probe wurde gefunden:

21,0% ... $Ca(OH)_2$	0,6% ... N	9,5% .. C
63,7% ... $CaCO_3$	4,5% ... SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3	0,4% ... Cl.

Die Zahl der Vorschläge zur Verwertung der Abfallschlämme ist sehr groß. Nahe liegt die Verwendung der Rückstände als Kalkdüngemittel, wobei der Stickstoff-

gehalt mit 0,3–0,6% in bescheidenem Maße als wertverbessernd zu betrachten ist; im Kriege sind auch große Mengen der getrockneten Rückstände an die Landwirtschaft abgegeben worden. Die Versuche, aus dem lästigen Abfallprodukt den wertvollen Zement herzustellen, haben vollen Erfolg gehabt (vgl. auch J. BAUMANN, *Chem.-Ztg.* **1920**, 562); bei genügend billigem Zuschlagmaterial, als welches Ton benötigt wird, ist dieses Verfahren als aussichtsreich zu bezeichnen. Auch die Verwertung der Rückstände zur Fabrikation von Kalksandsteinen hat sich als vorteilhaft erwiesen. Die Wiederverwendung des gebrannten Materials im Carbidofen wurde von der A.-G. FÜR STICKSTOFFDÜNGER in Knapsack in großem Maßstabe durchgeführt, doch hat man später dieses Verfahren wieder verlassen. Die Isolierung des in den Zersetzungsrückständen vorhandenen Kohlenstoffs, der graphitischen Charakter zeigt, würde sich nur lohnen, wenn der Kohlenstoff Verwendung finden könnte zur Herstellung eines wertvollen Produktes; in der Praxis hat man bisher noch keine Möglichkeit dafür gefunden.

Aus der überreichen Literatur über die Verwendung der bei der Kalkstickstoffzersetzung anfallenden Schlämme greifen wir folgende Patente heraus:

Die Herstellung von gebranntem Kalk soll nach dem *D. R. P.* 320 422 von *Bayer* so geschehen, daß die gegebenenfalls zum Teil entwässerten Schlämme unter Druck zu Formlingen gepreßt und im Ofen gebrannt werden. Die BAYERISCHEN STICKSTOFFWERKE (*D. R. P.* 346 761) wollen die Zersetzungsrückstände unter Zusatz von Chlorcalcium als Bindemittel hoch erhitzen unter Erhaltung des Kohlenstoffgehaltes, um die Masse wieder im Carbidofen verwenden zu können. Den gleichen Vorschlag macht die SOCIÉTÉ D'ETUDES CHIMIQUES POUR L'INDUSTRIE, Genf, in ihrem *E. P.* 182 134. Gegebenenfalls sollen die Rückstände als Zusatz zu Harnstoffdüngern Verwendung finden (*Schw. P.* 101 408 und *F. P.* 553 275); in diesen Patenten wird außerdem noch der Vorschlag gemacht, die Zersetzungsrückstände zur Zementherstellung zu verwenden. Ähnliche Ziele verfolgt wahrscheinlich G. POLYSIUS, Dessau (*D. R. P.* 313 595), wonach der Kalkschlamm nach dem Trocknen mit Bindemitteln, wie Kalium- und Natriumchlorid oder -carbonat, Kaliglimmer u. dgl., vermengt werden soll, worauf er im Drehrohrofen bei 900–1200° gebrannt wird. Das Endprodukt soll in stückiger Form anfallen. – Der graphitähnliche Kohlenstoff der Zersetzungsrückstände soll in Trockenelementen Verwendung finden gemäß dem *D. R. P.* 297 412 von *Griesheim* (*Ö. P.* 88189). Als Düngemittel werden von P. KESSLER (*D. R. P.* 307 244) die Rückstände in Vorschlag gebracht, nachdem sie noch mit gebranntem Kalk gemischt worden sind. Alkalisalpeter wollen die BAYERISCHEN STICKSTOFFWERKE und W. SCHENKE (*D. R. P.* 410 924) aus den Zersetzungsschlämmen erzeugen, indem diese mit Salpetersäure neutralisiert werden und die vom Graphit befreite Calciumnitratlösung mit Alkalisulfat umgesetzt wird.

Die schon erwähnten „Trockenverfahren" beabsichtigen zumeist ebenfalls eine Weiterverwendung der Rückstände in der einen oder anderen Weise; doch hat man von einer praktischen Durchführung dieser Vorschläge nichts gehört. Auch das Projekt von G. HULTMANN (*Norw. P.* 29687), der die gleichzeitige Gewinnung von Ammoniak und gebranntem Kalk in einem Arbeitsgange beabsichtigt, dürfte ein schöner Traum bleiben.

Gewinnung von Cyaniden.

Die ursprüngliche Idee von FRANK und CARO, aus Calciumcarbid Cyanid herzustellen, ist auf dem Umwege über das Calciumcyanamid technisch verwirklicht worden (vgl. auch S. 31) auf Grund der Arbeiten von ROTHE, ERLWEIN und FREUDENBERG, deren Ergebnisse niedergelegt wurden in den *D. R. P.* 116 087 und 116 088 (FRANK und CARO). Sie fanden, daß Kalkstickstoff im Gemenge mit Kohlenstoff und Soda oder Pottasche beim Erhitzen auf helle Rotglut cyanidhaltige Massen liefert. FREUDENBERG (*Ztschr. angew. Chem.* **1903**, 753) und ERLWEIN (daselbst 520, 535; *Ztschr. Elektrochem.*

1906, 551) konnten durch Zusammenschmelzen von Kalkstickstoff mit Kochsalz Produkte mit einem Cyanidgehalt von maximal 30% erhalten, deren Verwendung als „Cyankalium-Surrogat" z. B. bei der Gold- und Silbererzlaugerei der CYANID-GESELLSCHAFT durch das *D. R. P.* 138 867 geschützt wurde. Während jedoch bis zum heutigen Tage in Deutschland das Produkt in geringeren Mengen hergestellt wird, hat man in Amerika das Verfahren zu einem wichtigen Industriezweig ausgebaut.

Die moderne Darstellung beruht auf der Erkenntnis, daß die Reaktion: $CaCN_2 + C \rightleftharpoons Ca(CN)_2$ im Sinne der Cyanidbildung begünstigt wird durch hohe Temperatur, Gegenwart eines Flußmittels als Katalysator und Vermeiden einer langsamen Abkühlung des Reaktionsproduktes, wobei Rückbildung von Calciumcyanamid unausbleiblich wäre. Demgemäß arbeitet man im elektrischen Lichtbogenwiderstandsofen bei Temperaturen von etwa 1200° und schreckt die kontinuierlich abgezogene Schmelze an gekühlten Metallflächen ab. Das Ausgangsmaterial besteht aus einem Gemisch von etwa 1 Tl. Kochsalz und 2 Tl. Kalkstickstoff; ein Zusatz von Kohlenstoff erübrigt sich, da ja die erforderliche Menge im technischen Kalkstickstoff enthalten ist. Um das lästige Schäumen beim Niederschmelzen der Mischung zu vermeiden, hat sich eine Zugabe geringer Mengen Carbid als praktisch erwiesen (vgl. auch W. S. LANDIS, *Trans. Amer. electrochem. Soc.* **37**, 653 [1920] und *Chem. metallurg. Engin.* **22**, 265 [1920], wo auch eine eingehende Darstellung des amerikanischen Verfahrens gegeben wird). Das Rohprodukt, das in grauschwarzen dünnen Flocken anfällt, riecht stark nach Blausäure, da das Calciumcyanid schon durch die Luftfeuchtigkeit sehr rasch zersetzt wird; es enthält 45% und mehr an Cyanid, berechnet als $NaCN$. Reines Calciumcyanid ist von H. FRANCK und C. FREITAG hergestellt worden (*Ztschr. angew. Chem.* **1926**, 1403). Hingewiesen sei ferner darauf, daß es neuerdings H. FRANCK gelungen ist, Calciumcarbid im Schmelzfluß bei 1200° zu azotieren und durch darauffolgendes schnelles Abkühlen auf 400° direkt in Cyanid zu verwandeln (Vortrag von CARO, S. 16; s. Literatur), die ursprüngliche Idee von FRANK und CARO (s. S. 30) also durchzuführen.

Die Verwendung des elektrischen Ofens wird erstmalig angegeben von P. KRÜGER (*D. R. P.* 246 064), wobei Temperaturen von 900—1000° vorgesehen sind. N. CARO und A. R. FRANK benutzen ebenfalls den elektrischen Lichtbogen; als Flußmittel verwenden sie Kochsalz (*Ö. P.* 101 316). Nach denselben Verfassern (*D. P. a.* C 38636 IV/12 k) wird außerdem die Kochsalz-Kalkstickstoff-Mischung auf das Verhältnis 1:2 oder 2:5 bemessen und die Temperatur zu 1400—1700° angegeben. In beiden Patenten wird auf rasche Abkühlung Wert gelegt. Die Patente bzw. Anmeldungen von CARO und FRANK enthalten nichts, was nicht schon in den früheren Patenten von LANDIS bzw. in seiner Publikation erwähnt ist. Zu nennen ist noch das *A. P.* 1 359 275 von W. S. LANDIS und AMERICAN CYANAMID CO., das den Zusatz von Carbid empfiehlt, das ähnliche *F. P.* 571 074 von P. COMMENT, *Can. P.* 229 767 (rasches Abkühlen) und neuerdings die *A. P.* 1 652 874, 1 652 909 und *F. P.* 586 110 (Erhitzen von Kalkstickstoff, Carbid und Alkalicarbonat). In diesem Patent wird auch die direkte Gewinnung von Ferrocyaniden (Zusatz von Eisen) vorgeschlagen, desgleichen im *D. R. P.* 330 194 der STRONTIAN- UND POTASCHE-FABRIK, Rosslau, im *Ö. P.* 98536 von B. VIELTORF und in den *A. P.* 1 398 453 und 1 650 390; auch im *D. R. P.* 88363 von FRANK und CARO war die Herstellung von Ferrocyanid beabsichtigt. Das *A. P.* 1 562 295 betrifft die Befreiung von Rohcalciumcyanidlösungen von Schwefelwasserstoff.

Das Rohprodukt findet Verwendung bei der schon angegebenen Cyanidlaugerei und als Mittel zur Schädlingsbekämpfung (z. B. *Can. P.* 231 771), vorläufig erst in Amerika; in Deutschland ist diese Anwendung noch an die behördliche Genehmigung gebunden. Die Gewinnung von Blausäure geschieht nach den bekannten Verfahren, z. B. mittels Schwefelsäure (vgl. *A. P.* 1 355 384), aber auch mit der billigeren Kohlensäure. Alkalicyanide sind durch Umsetzung des Rohproduktes

mit Alkalisulfat bzw. Alkalicarbonat in wässeriger Lösung zu erhalten (*D. R. P.* 427 156 von E. HENE, *D. R. P.* 386 396, 442 966 und 443 455 der *Scheideanstalt*). Im allgemeinen werden jedoch diese Verbindungen nach anderen Verfahren hergestellt (s. unter Cyanverbindungen).

Interessant ist noch der Vorschlag der STICKSTOFFWERKE G. M. B. H., Spandau, (Erfinder H. FRANCK und H. HEIMANN), der an dieser Stelle erwähnt werden soll, nämlich direkt Blausäure zu gewinnen durch Behandeln von Kalkstickstoff bei Rotglut mit Wassergas bzw. Wassergas im Entstehungszustande (*D. R. P.* 417 018). Infolge von Nebenreaktionen kann aber dieses Verfahren nicht ohne Verlust durchgeführt werden.

Die Gewinnung von Ammoniak und ameisensaurem Salz durch „Verseifen" des Rohcyanids (Druckerhitzung mit Wasser) ist natürlich durchaus möglich (*D. R. P.* 243 797 von H. SULZER-RIETER; *A. P.* 1 638 522, *F. P.* 590 126). Das Verfahren hat sich aber nicht in die Praxis einführen können, weil NH_3 jetzt einfacher synthetisch hergestellt wird und ein Absatz für sehr große Mengen Ameisensäure fehlt. Zudem ist der *N*-Preis in den Cyaniden viel höher als im Ammoniak.

Durch Erhitzen von Gemischen aus Rohcyanid und Kalkstickstoff in Gegenwart von Wasser (bzw. allgemein aus Cyanid- und Cyanamidverbindungen) soll neben Calciumformiat auch Calciumoxalat entstehen (*D. R. P.* 468 807 der AMERICAN CYANAMID CO., New York); auch hier gilt das eben Gesagte.

Andere Anwendungsgebiete.

Beim Erwärmen von Cyanamidlösungen in alkalischer Lösung polymerisiert sich das Cyanamid zu Dicyandiamid (vgl. z. B. auch *B.* **42**, 4533 [1909]). Gegenwart von Katalysatoren beschleunigt die Umsetzung (*D. R. P.* 257 769 und 267 206 von H. IMMENDORFF und H. KAPPEN); die Temperatur wird zweckmäßig bei etwa 80° gehalten. Nach dem *D. R. P.* 252 273 des ÖSTERREICHISCHEN VEREINS, Aussig, soll Ammoniakzusatz günstig sein. Weitere Patente, die die Herstellung von Dicyandiamid behandeln, sind: *D. R. P.* 279 133 von G. GRUBE und J. KRÜGER und *D. R. P.* 318 136 der STICKSTOFFWERKE G. M. B. H., Spandau, ebenso *A. P.* 1 423 799 und *A. P.* 1 618 504. Die Überführung des Dicyandiamids in Ammoniumsalze beschreiben die *D. R. P.* 299 141 und 300 141 der A.-G. FÜR STICKSTOFFDÜNGER sowie das *D. R. P.* 401 900 der SOCIÉTÉ D'ETUDES CHIMIQUES. Als kühlender Zusatz zu Sprengstoffen erniedrigt Dicyandiamid deren Explosionstemperatur (*D. R. P.* 201 215 der CYANIDGESELLSCHAFT, *D. R. P.* 305 567 und 338 848 der DYNAMIT-A.-G. vorm. A. NOBEL & Co.; vgl. auch *Chem.-Ztg.* **1920**, 474). Die NORSK HYDRO ELEKTRISK KVAELSTOF A. S. (*F. P.* 517 711) will Dicyandiamid an Stelle von Ammoniak und Kohlensäure bei der SOLVAY-Soda-Herstellung verwenden. Als Vulkanisationsbeschleuniger wird Dicyandiamid im *E. P.* 201 570 in Vorschlag gebracht; es dürfte in der Zukunft bei der Herstellung von natürlichem und künstlichem Kautschuk noch eine Rolle spielen. Im Verein mit Formaldehyd sollen Klebmittel gebildet werden (*D. R. P.* 323 665 von H. WALLASCH). Beim Schmelzen mit Soda und Kohle bildet Dicyandiamid unter Ammoniakabspaltung Natriumcyanid (*Ztschr. angew. Chem.* **1903**, 535); vorzugsweise zur Cyanidgewinnung sollte Dicyandiamid Verwendung finden nach den *D. R. P.* 265 892 und 267 595 von *Heyden* (vgl. auch *D. R. P.* 252 156); doch empfiehlt sich die direkte Darstellung von Cyanid aus Kalkstickstoff (s. früher). Zur Stickstoffwasserstoffsäure gelangt man durch Einwirkung von Stickoxydul auf Cyanamid oder Dicyandiamid (*D. R. P.* 415 855).

Erhitzt man Dicyandiamidlösungen in Gegenwart von Säuren und Katalysatoren, so entstehen die betreffenden Salze des Dicyandiamidins, bekannt als Nickelreagens (*D. R. P.* 257 827 von H. IMMENDORFF und H. KAPPEN).

Die Herstellung von Guanidinsalzen, insbesondere von Guanidinnitrat, das neben Nitroguanidin in der Sprengstofftechnik Verwendung findet, ist Gegenstand

folgender Patente: *D. R. P.* 209 431 von C. ULPIANI (Guanidinnitrat aus Dicyandiamid und Königswasser), *D. R. P.* 267 380 von *Bayer* (Guanidinsalze aus Dicyandiamid und sauren Agenzien), *D. R. P.* 332 681 von F. HOFWIMMER (Guanidinsalze durch Erhitzen von Kalkstickstoff mit Ammonsalzen auf 200°). Nach letzterer Methode arbeitet man gemäß dem *A. P.* 1 441 206, *A. P.* 1 440 063 und *A. P.* 1 417 369 (Druckerhitzung im Autoklaven). Erwähnt seien noch: das *D. R. P.* 242 216 der STOCKHOLMS SUPERFOSFAT FABRIKS A. B. (Guanidinsalze aus Dicyandiamidin), *D. R. P.* 309 298 von *Griesheim* (Guanidinperchlorat), *A. P.* 1 409 963 (dasselbe) und die *E. P.* 279 884 und 285 873 (Alkylguanidine) sowie das *D. R. P.* 458 437 (*Merck*) betreffs Guanidincarbonat.

Thioharnstoff wird analog Harnstoff gewonnen, wenn Cyanamidlösungen mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Sulfiden, wie Arsensulfid, As_2S_3, oder Antimonsulfid, Sb_2S_3, bei erhöhter Temperatur behandelt werden (*D. R. P.* 260 061 von H. KAPPEN). Auch kann man Kalkstickstoff selber in kleinen Mengen in gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser eintragen; sorgt man stets für einen geringen Überschuß an Schwefelwasserstoff, so wird das freigemachte Cyanamid sogleich zu Thioharnstoff kondensiert (*D. R. P.* 408 662 von E. DE HAËN und R. UHDE). Die COMPAGNIE DE L'AZOTE ET DES FERTILISANTS (*Schw. P.* 119 471) gewinnt Thioharnstoff durch Zersetzen von Kalkstickstoff unter Druck in Gegenwart überschüssiger Schwefelcalciummengen und Wasser mittels Kohlensäure; Cyanamidlösungen und Schwefelammon geben ebenfalls Thioharnstoff (*A. P.* 1 607 326).

Durch Vereinigung von Cyanamid mit Methylglycin kann man Kreatin herstellen (A. FRANK, *Ztschr. angew. Chem.* **1903**, 538); N. CARO hat ein Verfahren ausgearbeitet, um aus Dialkalicyanamid und Phenylglycin künstlichen Indigo herzustellen (*Ztschr. angew. Chem.* **1906**, 839), eine Reaktion, die sich in die Technik nicht hat einführen können. *Bayer* (*D. R. P.* 151 597) benutzen das Cyanamid zur Darstellung von Cyanacetylcyanamid.

Unter dem Namen „Ferrodur" wird Calciumcyanamid (Kalkstickstoff) an Stelle des gelben Blutlaugensalzes zum Härten von Eisen benutzt (*D. R. P.* 163 376, 163 377); E. DE HAËN und F. STEIMMIG empfehlen zu diesem Zweck außerdem noch Zellstoffablauge als Zusatz zum Kalkstickstoff (*D. R. P.* 363 194). Zum Desoxydieren von Stahl soll Kalkstickstoff nach *D. R. P.* 300 764 von S. ZUCKSCHWERDT gut geeignet sein. Kurz erwähnt seien noch das *Ö. P.* 101 016 (Anwendung von Calciumcyanamid für galvanische Bäder), *A. P.* 1 407 951 (Kalkstickstoff unter Zusatz vom Petroleumschiefer und Kohle als Kohlungsmittel), *E. P.* 140 439 (Calciumcyanamid als Katalysator für die Ammoniakdarstellung) und endlich noch der Vorschlag von H. RAMSAY (*D. R. P.* 393 706), durch Verbrennen von fein verteiltem Kalkstickstoff in Luft bzw. Sauerstoff Stickoxyde zu gewinnen (ebenso *F. P.* 571 017)

Rentabilität. Über die wirklichen heutigen Selbstkosten der Kalkstickstofffabrikation sind aus naheliegenden Gründen keine absolut zuverlässigen Betriebszahlen bekannt geworden. B. WAESER („Die Luftstickstoff-Industrie", S. 284/85) versucht es, dieser Frage näher zu kommen; doch stimmen die von ihm gegebenen Zahlen mit den tatsächlichen Verhältnissen nicht überein und besitzen nur akademischen Wert.

Es ist überhaupt schwer, eine allgemeingültige Unkostenberechnung aufzustellen, da die Verhältnisse der einzelnen Werke in bezug auf Stromkosten, Rohmaterialien (Kalk und Kohle bzw. Koks) außerordentlich verschieden sind. Es sollen daher nachstehend die Angaben angeführt werden, die aus amerikanischen, englischen und französischen Quellen stammen. Die Angaben von GARAIX, soweit sie sich auf das Jahr 1914 beziehen, dürften zuverlässige Betriebszahlen darstellen. Gemäß Nr. 2041 Report of the Fixation and Utilization of Nitrogen; Washington Government Printing Office 1922, S. 333 ff., sollen sich die Herstellungskosten von 1 *t* Calciumcyanamid ungeölt wie folgt verteilen, wobei die Anlage von Muscle Shoals,

Alabama, mit einer Kapazität von 220000 *t* $CaCN_2$ und die Preise von 1919 zugrunde gelegt sind:

1,75 *t* Kalkstein à $ 1,25	$ 2,19
0,54 *t* Koks à $ 6,00	„ 3,24
0,21 *t* Kohle à $ 4,00	„ 0,84
37,8 *tt* (engl.) Elektroden à $ 0,05	„ 1,89
2808 *kWh* à $ 0,00075	„ 2,10
Holzkohle und Flußmittel	„ 0,59
Ätznatron	„ 0,13
Diverse	„ 0,86
Ersatzreparaturen	„ 1,08
Arbeitslöhne	„ 5,09
Arbeitslöhne (Reparaturen)	„ 2,11
Gehälter	„ 1,58
Versicherung	„ 0,27
	$ 21,97

Da 1 *t* Calciumcyanamid nach dem Bebrausen mit Wasser und Ölen 1,1 *t* handelsübliches Calciumcyanamid liefert, die Kosten hierfür $ 0,75 betragen, so stellt sich 1 *t* Fertigprodukt auf $ 20,72.

Mit anderen Worten, der Einstandspreis für 1 *t* Calciumcyanamid beträgt darnach M. 87,02. 1 *kg N* im $CaCN_2$ stellt sich daher nach obiger Aufstellung auf 43,5 Pf. bei einem Strompreis von 0,315 Pf. pro *kWh* und einem Verbrauch von 14 *kWh*. In diesen Zahlen ist keinerlei Verzinsung des Kapitals und keinerlei Abschreibung enthalten und der sehr niedrige Strompreis von 0,3 Pf. eingesetzt.

In dem „Final Report“, den das vom englischen Kriegsministerium eingesetzte Nitrogen Products Committee verfaßt hat, der sich auf Angaben von skandinavischen, französischen, österreichischen und deutschen Kalkstickstoffwerken stützt und sehr detailliert ist, finden sich folgende Endzahlen.

Unter Berücksichtigung von Amortisation, Verzinsung des Anlagekapitals kostet 1 *t* Stickstoff im handelsüblichen Kalkstickstoff:

Arbeitsweise							
diskontinuierlich Energiekosten pro *kW*-Jahr				kontinuierlich Energiekosten pro *kW*-Jahr			
1,2 £	2,0 £	3,0 £	3,75 £	1,2 £	2,0 £	3,0 £	3,75 £
26,95 £	28,80 £	31,10 £	32,85 £	21,41 £	23,01 £	24,95 £	26,43 £

Mit anderen Worten, bei einem Strompreis von z. B. 2,0 £ pro *kW*-Jahr, also etwa 0,47 Pf. pro 1 *kWh*, würde sich 1 *kg N* im Kalkstickstoff auf 57,6 Pf. bzw. 46 Pf. stellen inklusive Amortisation.

Garaix hat (Mémoire de Compt. rend. des Travaux de la Société des Ingénieurs Civils de France, Bull. Avril—Juin 1922, S. 270 ff.) nebenstehende Angaben gemacht.

Es sollen also jetzt zur Bindung von 1 *kg N* in Form von Calciumcyanamid notwendig sein:

Strom für 4 *kg* CaC_2	12,8 *kWh*
„ „ die *N*-Bindung u. s. w.	1,5 „
	14,3 *kWh*
Koks für 4 *kg* CaC_2	2,40 *kg*
Elektroden	0,06 „
Kalkstein 1,9 *kg*, entsprechend 1,05 *kg* CaO pro 1 *kg* CaC_2, also für 4 *kg*	7,60 „

Hierbei ist angenommen, daß die Carbidofenabgase zum Brennen des Kalksteins Verwendung finden (was allerdings im Dauerbetrieb bis jetzt nirgends durchführbar war) und so 160—180 *kg* Kohle von 7000 *W. E.* pro 1 *t* CaO gespart werden können. Die Gestehungskosten für 1 *kg N* in Form von $CaCN_2$ betrugen also nach Garaix im Jahre 1914 in Frankreich 48,16 Pf., unverpackt ab Fabrik. Der Gestehungspreis würde sich bei Verwertung der Carbidofengase und sonstiger Verbesserungen auf 40,16 Pf. ermäßigen.

Gestehungskosten für Calciumcyanamid.

Gestehungskosten im Jahre 1914			Berechnete Gestehungskosten für 1922 auf Grund der Preise von 1914 unter Berücksichtigung der inzwischen eingeführten Verbesserungen		
Verbrauch	pro 1 *t*	% der Gesamtkosten	Verbrauch	pro 1 *t*	% der Gesamtkosten
Carbid von 300 *l*			**Carbid von 260/265 *l***		
Koks, 700 *kg* à 30 Fr. pro 1 *t*	21,–	17,82	600 *kg* à 30 Fr. pro 1 *t*	18,–	20,20
Kalk, 1050 *kg* à 20 Fr. pro 1 *t*	21,–	17,82	1050 *kg* à 14 Fr.[1] pro 1 *t*	14,70	16,50
Elektroden, 30 *kg* à 300 Fr. 1 *t*	9,–	7,63	15 *kg* à 300 Fr. 1 *t*	4,50	5,05
Strom, 4300 *kWh* à 0,007 Fr.	30,–	25,45	3200[2] *kWh* zu 0,007 Fr.	22,40	25,20
Löhne	12,60	10,70	Löhne[3]	10,80	11,22
Reparatur und Ersatz	6,00	5,10	Reparatur und Ersatz[3]	4,80	5,29
Allgemeine Unkosten, Gehälter	7,00	5,94	Allgemeine Unkosten, Gehälter[3]	5,60	6,28
Amortisation von 75 Fr. Installationskosten	7,50	6,36	. . . . [3]	6,00	6,84
Verzinsung von 75 Fr. zu 5%	3,75	3,18	. . . . [3]	3,–	3,42
	117,85	100,00		89,08	100,00
Calciumcyanamid von 21% *N*			**Calciumcyanamid von 20% *N***		
Carbid, 790 *kg* à 117,85 Fr. 1 *t*	93,10	73,64	800 *kg* à 89,08 Fr. 1 *t*	71,26	70,95
Materialien[4] für *N*-Gewinnung und Fixierung	2,07	1,64	Materialien[5] für *N*-Gewinnung und Fixierung	1,37	1,36
Strom[6], 350 *kWh* à 0,007 Fr. pro 1 *t*	2,45	1,93	Strom, 300 *kWh*[7]	2,10	1,09
Löhne	6,30	4,98	Löhne[8]	4,72	4,70
Reparatur und Ersatz	5,00	3,96	Reparatur und Ersatz	5,00	4,98
Allgemeine Unkosten, Gehälter	7,00	5,94	Allgemeine Unkosten, Gehälter	7,00	6,96
Amortisation von 70 Fr. Installationskosten	7,00	5,94	Amortisation von 60 Fr. Installationskosten[8]	6,00	5,97
Verzinsung von 70 Fr. zu 5%	3,50	2,77	Verzinsung von 60 Fr.	3,00	2,99
	126,42	100,00		100,45	100,00
$\frac{126,42}{210} = 0,602$ Fr. *kg N* im $CaCN_2$ unverpackt bzw. 0,650 Fr. *kg N* im $CaCN_2$ verpackt.			$\frac{100,45}{200} = 0,502$ Fr. bzw. 0,55 Fr.		

[1] Der Preis des Kalkes wurde hier nur zu 14 Fr. eingesetzt, da bei dessen Herstellung 200 *kg* an Brennmaterial erspart werden, infolge Verwendung des *CO* der Ofenabgase. Dieses Verfahren wurde jedoch im Großbetrieb nie dauernd durchgeführt.

[2] Die Verringerung des Stromverbrauches ist durch die größere Carbidausbeute bedingt, 7,5 *kg* gegen etwa 6 *kg* pro *kW*-Tag. In Knapsack und Trostberg soll der Stromverbrauch noch niedriger sein und nur 3000 *kWh* betragen.

[3] Reduziert im Verhältnis der gesteigerten Carbidmenge, also 6:7,5.

[4] In Anrechnung sind gebracht 2 *kg* $NaOH$ für die Reinigung und 0,4 *kg* $CaCl_2$ für die Trocknung des *N*. Ferner Strohpapier, Wellkarton, 2,5 *m* Graphitstäbe, Elektrodenhalter u. s. w. für die Azotierung.

[5] In Anrechnung sind gebracht 1,6 *kg* $NaOH$, 1,6 *kg* Strohpapier, 1,65 *m* Graphitstäbe u. s. w.

[6] Der Stromverbrauch setzt sich wie folgt zusammen pro 1 *kg* gebundenen *N*:

Zum Heizen der Graphitstäbe (vgl. S. 5)	0,470 *kWh*
Kraftstrom für die Gewinnung von *N* aus Luft	0,450 „
„ „ „ Zerkleinerung von CaC_2 und $CaCN_2$	0,400 „
Verschiedenes, Werkstätten u. s. w.	0,180 „
	1,500 *kWh*

[7] Der Stromverbrauch ist geringer, weil sich dieses Carbid leichter azotieren läßt. Vgl. S. 16.

[8] Die Löhne bzw. die Installationskosten sind geringer, da die Azotierungsöfen größer sind.

Den deutschen Verhältnissen im Jahre 1927 entsprechen folgende Zahlen:

Gestehungskosten für 1 *t* Carbid:

Koks	0,650 *t* à RM. 25,–	RM.	16,25
Kalk	0,900 „ „ „ 25,–	„	22,50
Elektroden	30 *kg* „ „ 0,33	„	9,90
Strom	3300 *kWh* „ 0,013	„	42,90
Betriebsmaterialien		„	3,50
Löhne und Gehälter		„	15,–
Steuern		„	4,–
Kapitaldienst		„	10,–
Verschiedenes		„	3,95
		RM.	128,–

1 *kg* Carbid kostet also 12,8 Pf. frei Kalkstickstoffabrik, falls Carbid- und Kalkstickstofffabrik in einem Unternehmen vereinigt sind.

Bei Verarbeitung von Normalcarbid, also einem Carbid von 290–300 *l* C_2H_2 pro 1 *kg*, braucht man, um 1 *kg N* zu binden, in gut geleiteten Betrieben 3,4 *kg* Carbid, bis zu 10% Flußspat und 2 m^3 reinen gasförmigen Stickstoff. Es berechnen sich demnach die Gestehungskosten für 1000 *kg N* in Form von Kalkstickstoff, wie folgt:

3400 *kg* Carbid à RM. 0,128 =	RM.	435,–
2000 m^3 *N* „ 0,012 =	„	24,–
400 *kWh* Heizstrom à RM. 0,013	„	5,20
Zusatz-, Ersatz- und Betriebsmaterialien	„	50,–
Löhne und Gehälter	„	30,–
Steuern	„	20,–
Kapitaldienst	„	40,–
Verschiedenes	„	9,80
	RM.	614,–

1 *kg N* in Form von geöltem Kalkstickstoff kostet also 60–65 Pf., je nach den mehr oder weniger günstigen Verhältnissen, bei einem Stromverbrauch von 11,6 *kWh*. Nach den Angaben von N. CARO (*Chemische Ind.* **1927**, 182; „Die neueren Grundlagen der Kalkstickstoff-Industrie", Berlin 1928) ist es den BAYERISCHEN STICKSTOFFWERKEN in Trostberg sogar gelungen, den *kW*-Verbrauch sogar auf etwa 10 herabzusetzen.

Wirtschaftliches. Der Verbrauch der deutschen Landwirtschaft an Kalkstickstoff als Düngemittel war im Jahr 1913 48 500 *t*. Während des Krieges mußten die Lieferungen an die Landwirtschaft eingeschränkt werden, da große Mengen Kalkstickstoff auf Ammoniak und Salpetersäure verarbeitet wurden. Für die letzten Jahre werden folgende Verbrauchszahlen angegeben:

1922	257 000 *t*	1924	212 000 *t*
1923	179 000 *t*	1925	284 000 *t*

Vergleicht man diese Zahlen mit dem gesamten Verbrauch an Stickstoffdüngern, so berechnet sich der Anteil des Kalkstickstoffs an der Stickstoffversorgung der Landwirtschaft zu durchschnittlich 16–17%, 1927 sogar auf rund 23%.

Die jährliche Produktionsmöglichkeit aller Kalkstickstoffabriken Deutschlands dürfte sich auf rund 500 000 *t* belaufen, wovon auf die MITTELDEUTSCHEN STICKSTOFFWERKE in Piesteritz über 150 000 *t* und auf die BAYERISCHEN STICKSTOFFWERKE in Trostberg 225 000 *t* entfallen. Dieses Werk stellt zugleich die größte im Betrieb befindliche Anlage der Welt dar; denn die in Amerika (Alabama) vom Staat im Jahre 1918 errichteten MUSCLE SHOALS-Werke (UNITED STATES NITRATE PLANT NR. 2) mit einer Jahreskapazität von 220 000 *t* sind gleich nach der Inbetriebnahme wieder stillgelegt worden. Die jährliche Leistungsfähigkeit sämtlicher Kalkstickstoffanlagen der Welt, von denen etwa 30 vorhanden sind, wird auf über 1 000 000 *t* geschätzt; im Jahre 1927 sind rund 900 000 *t* Kalkstickstoff (einschließlich der daraus gewonnenen Umwandlungsprodukte) der Landwirtschaft zugeführt worden.

In Deutschland existieren folgende Kalkstickstoffwerke:

Die MITTELDEUTSCHEN STICKSTOFFWERKE A.-G. in Piesteritz bei Wittenberg die BAYERISCHEN STICKSTOFFWERKE A.-G. in Trostberg (Oberbayern)	FRANK-CARO-Verfahren;
die AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR STICKSTOFFDÜNGER in Knapsack bei Köln die LONZA-WERKE, ELEKTROCHEMISCHE FABRIKEN, G. M. B. H. in Waldshut (Baden)	POLZENIUSS-KRAUSS-Verfahren.

Die gesamte deutsche Produktion von Kalkstickstoff betrug in den Jahren: 1925 392 000 *t*, 1926 390 000 *t*, 1927 407 000 *t*.

In Piesteritz und Knapsack wird die zur Carbidherstellung nötige elektrische Kraft durch Ausnutzung der in der Nähe liegenden Braunkohlenfelder gewonnen, während in Trostberg und Waldshut Wasserkräfte als Kraftquellen benutzt werden.

Von außerdeutschen Anlagen seien erwähnt die an Polen gefallenen OBERSCHLESISCHEN STICKSTOFFWERKE A.-G. in Chorzow, in der Schweiz das Werk der LONZA A.-G. in Gampel (nach POLZENIUSS-KRAUSS) und dasjenige in Martigny der SOCIÉTÉ DES PRODUITS AZOTÉS, Falkenau bei

Karlsbad (Böhmen-Tschechoslowakei), Maria-Rast (nach POLZENIUSS-KRAUSS), Sebenico, Almissa (Jugoslawien), Dicio-San-Martin (Siebenbürgen-Rumänien; POLZENIUSS-KRAUSS-Verfahren), Lannemezan, Modane, Brignoud, Marignac und Bellegarde (Frankreich), Ascoli Piceno, Terni, Domodossola und San Marcel (Italien), Odda, Bjölvefossen (Norwegen), Alby und Ljunga (Schweden), Niagara-Falls (Canada), Kagami, Kamamuto und Osaka (Japan).

Literatur: A. MÜNZINGER, Stickstoffkalk. Berlin 1906. — W. BERTELSMANN, Die Technologie der Cyanverbindungen. München 1906. — IMMENDORFF-KEMPSKI, Calciumcyanamid. Stuttgart 1907. — E. DONATH und K. FRENZEL, Technische Ausnutzung des atmosphärischen Stickstoffs. Leipzig 1907. — K. W. JURISCH, Salpeter und sein Ersatz. Leipzig 1908. — H. JACOBY, Über die Bildung von Kalkstickstoff; Dr.-Ing.-Diss. Dresden 1908. — H. GROSSMANN, Die Stickstofffrage. Berlin 1911. — H. KAPPEN, Die Katalyse des Cyanamids. Habilitationsschrift Universität Jena 1913. — E. J. PRANKE, Cyanamid: Manufacture, Chemistry and Uses. Easton 1913. — F. MUHLERT, Die Industrie der Ammoniak- und Cyanverbindungen. Leipzig 1915. — H. LIPSCHÜTZ, Erfahrungen mit Kalkstickstoff. Wien und Leipzig 1917. — H. GROSSMANN, Die Stickstoffindustrie. Berlin 1918. — B. WAESER, Luftstickstoffindustrie. Leipzig 1922. — B. WAESER, Stickstoffindustrie. Dresden und Leipzig 1924. — H. GROSSMANN, Stickstoffindustrie und Weltwirtschaft. Stuttgart 1926. — P. KOVALEFF, l'Analyse et la Décomposition de la Cyanamide calcique. Thèse, Genève 1926. — *Fortschritte in der anorganisch-chemischen Industrie*, herausgegeben von A. BRÄUER, und J. D'ANS (V. EHRLICH u. a.). Berlin. — Fortschrittsberichte der *Chem.-Ztg.* — N. CARO, Die neueren Grundlagen der Kalkstickstoff-Industrie. Vortrag, gehalten am 16. Mai 1928 in Trostberg. Berlin 1928. — K. ARNDT, Kalkstickstoff, in MUSPRATTS „Enzyklopädischem Handbuch der technischen Chemie", Ergänzungsband II. — Diverse Propagandaschriften der VERKAUFSVEREINIGUNG FÜR STICKSTOFFDÜNGER G. M. B. H., Berlin SW 11.

C. Krauss †, R. Pohland und *F. Ullmann.*

Calcium-Diuretin (*Knoll*), Theobromin-Calciumsalicylat, weißes, in Wasser schwer lösliches Pulver mit 48% Theobromin. Wird hergestellt nach *D. R. P.* 410055. Empfohlen gegen Hypertonie und Arteriosklerose. Tabletten 0,5 *g*, mit 0,1 *g* Jodkalium Jodcalcium-Diuretin. *Dohrn.*

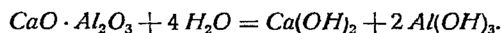
Calciumlegierungen. Calcium kommt als Legierungsbestandteil nur als Zusatz zu Blei in geringen Mengen in Betracht, u. zw. für Lagermetall (s. Bleilegierungen, Bd. **II**, 515). *D. R. P.* 387 726 schützt eine Legierung aus Blei mit etwa 3% Calcium und 1—2% Barium oder 1% Strontium und 1% Barium. — Kupfer-Calcium-Legierungen sind als Desoxydationsmittel für Kupferlegierungen vorgeschlagen worden. *E. H. Schulz.*

Calciumverbindungen sind in der Natur außerordentlich verbreitet. Calciumcarbonat findet sich in Form von Kalkstein, Marmor, Kreide, ferner als Gerüst- und Gehäusematerial niederer und höherer Organismen (Korallen, Muscheln). Die Verwendung des Kalkes als Baustoff war schon im Altertum bekannt. DIOSKORIDES und PLINIUS beschreiben seine Herstellung aus Kalkstein, Marmor und das Löschen des Kalkes mit Wasser. Von anderen vorkommenden Calciumverbindungen seien erwähnt Calciumsulfat (Gips), dessen Verwendung als Mörtelstoff schon THEOPHRAST um 300 n. Chr. erwähnte, ferner Calciumphosphat, Calciumfluorid (Flußspat).

Die wichtigste Calciumverbindung ist das Carbonat, das auch zur Gewinnung zahlreicher anderer Verbindungen Verwendung findet.

Calciumacetat s. Essigsäure.

Calciumaluminat, $CaO \cdot Al_2O_3$, ist neben Dicalciumsilicat, $2\,CaO \cdot SiO_2$, ein Hauptbestandteil des Portland- und Schmelzzementes. In Wasser zerfällt es nach der Gleichung



$$CaO \cdot Al_2O_3 + 4\,H_2O = Ca(OH)_2 + 2\,Al(OH)_3.$$

Nach *D. R. P.* 343 264 der SOC. ELECTROMETALLURGIQUE FRANÇAISE, Paris, wird es erhalten durch Zusammenschmelzen von zerkleinertem Bauxit mit Kalk im Drehofen; die Schmelze wird darauf mit Wasser abgeschreckt und gekörnt. Die Ausbeute an Al_2O_3 soll bis 92% d. Th. betragen. Das Calciumaluminat soll gemäß dem Patente für die Herstellung von Aluminium Verwendung finden, was aber ziemlich aussichtslos erscheint. Vgl. auch Bd. **I**, 285, 301. Über die wichtigen Arbeiten, die sich mit den hydraulischen Eigenschaften des Calciumaluminates befassen, s. Mörtel.

Calciumarseniate s. Arsenverbindungen, Bd. **I**, 591.

Calciumborate s. Borverbindungen, Bd. **II**, 539.

Calciumcarbonat, $CaCO_3$, ist das wichtigste Calciummineral und als solches außerordentlich verbreitet, in Form von hexagonal rhomboedrisch krystallisierendem Kalkspat, Calcit, isländischem Doppelspat, in rhomboedrischen Säulen krystallisierendem Aragonit, der jedoch meist durch isomorphen Strontianit verunreinigt ist, und in kleinen verwachsenen Kryställchen als Marmor, Kalkstein, Tropfstein, Kalksinter und Kreide. Ferner ist er in der Gerüstsubstanz vieler organischer Schalen und Panzer, Korallen, Muscheln, Austerschalen und Schneckengehäusen enthalten, Eierschalen bestehen fast ausschließlich aus Calciumcarbonat. Mit Magnesiumcarbonat zusammen findet er sich im Dolomit, einem isomorphen Gemisch, das im Grenzfall als echtes Doppelsalz $MgCa(CO_3)_2$ gelten kann.

Calciumcarbonat kann künstlich aus Calciumoxyd und Kohlendioxyd bei Gegenwart von Feuchtigkeit oder besser durch Fällung erhalten werden. Die Form, in der das Calciumcarbonat hierbei entsteht, ist abhängig von der Konzentration der Lösungen, der Temperatur und Fällungsgeschwindigkeit; ebenso verwandelt es sich unterhalb 30° in trigonal-skalenoedrischen Kalkspat, oberhalb 30° in rhomboedrisch-bipyramidalen Aragonit. Die Dissoziationsspannung des Calciumcarbonats $CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$ beträgt nach RIESENFELD (*Journ. Chim. physique* 7, 568 [1909]):

t^0	p	t^0	p	t^0	p
700°	50 *mm Hg*	800°	195 *mm Hg*	900°	700 *mm Hg*
750°	99 „ „	850°	370 „ „	1000°	2830 „ „

Die Löslichkeit des Calciumcarbonats in reinem Wasser ist sehr gering; in 1 *l* werden gelöst bei 8,7° 10,04 *mg*, bei 100° 11,3 *mg*. Enthält das Wasser nur geringe Mengen freier Kohlensäure, so löst sich infolge Bicarbonatbildung bedeutend mehr. SCHLÖSING (*Compt. rend. Acad. Sciences* 74, 1552 [1872]) gibt folgende Tabelle:

Druck des CO_2 in *Atm.*	0,000504	0,0282	0,2538	0,5533	0,7297	0,9841
1 *l* Wasser (16°) löst *mg* CO_2	60,96	310,4	1072	1846	2270	2864
und enthält *mg* gelöstes $CaCO_3$	73,60	296,5	663,4	885,5	972	1086

Beim Kochen dieser Lösungen fällt $CaCO_3$ unter Kohlensäureentwicklung aus; in Berührung mit Algen, Moosen u. s. w. schlägt es sich als Kalksinter (Sprudelsteine) nieder.

Außerordentlich wichtig ist die Zerlegung des Calciumcarbonates beim „Brennen" durch seinen Zerfall in Calciumoxyd und Kohlensäure, die beide ausgedehnteste Verwendung finden. Calciumcarbonat wird als Kalksteinmehl oder, mit Ton gemischt, als Mergel zum Kalkdüngen saurer oder kalkarmer Böden verwendet. In der Metallurgie des Eisens und Kupfers dient es als basischer Zuschlag. Weitere Verwendung findet Calciumcarbonat als Fluß- und Magerungsmittel in der Tonwarenindustrie, als Zusatz zu Erdfarben, als Substrat für Farblacke, als Füllstoff für Kautschukwaren, für Papier, zur Herstellung von Glaserkitt, Linoleum und in der Kosmetik; große Mengen Kalkstein benötigte früher die LEBLANC-, jetzt die SOLVAY-Sodaindustrie. Calciumcarbonat dient ferner als Putz- und Poliermittel (Polierkalk, Wiener, Bologneser Kalk). Die Lithographiesteine, die hauptsächlich in Solnhofen gewonnen werden, bestehen aus Kalkstein, der möglichst gleichmäßig im Korn und in Platten spaltbar ist. Schlämmkreide ist durch Mahlung und nasse Aufbereitung gewonnene Kreide. Auf die Verwendung des Marmors, der hie und da Dolomit enthält, für Kunstwerke, Geräte sei hingewiesen. Der Atlasspat wird zu Perlen u. s. w. verarbeitet und der stark doppelbrechende isländische Kalkspat zur Herstellung NICOLscher Prismen benutzt.

Als Rückstand von meist schlammiger Beschaffenheit fällt Calciumcarbonat bei der Herstellung von Pottasche, Soda (Bernburger Düngekalk), Zucker (Scheideschlamm) und Ammonsulfat (Bd. I, 451) an. Infolge seines hohen Wassergehaltes verträgt dieses Produkt keine hohen Transportkosten und besitzt daher nur örtliche Bedeutung als Düngekalk.

Calciumchlorat s. Chlorate.

Calciumchlorid, $CaCl_2$, krystallisiert mit 6, 4, 2 und 1 *Mol.* H_2O, ist in geringer Menge in Mineralquellen, Solen, Meerwasser und Ackererden enthalten, sowie im Tachhydrit ($2\,MgCl_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12\,H_2O$).

Wasserfreies Chlorcalcium kann durch Erhitzen der Hydrate hergestellt werden und bildet eine weiße poröse undurchsichtige, nach dem Schmelzen durchscheinende dichte Masse. Sein Schmelzpunkt schwankt nach den Literaturangaben zwischen 780° (RUFF, *B.* **35**, 3616 [1902]) und 806° (V. MEYER, *B.* **27**, 3142 [1894]). *D* 2,26. In der Weißglühhitze ist Calciumchlorid flüchtig. Das geschmolzene Salz reagiert alkalisch. Offenbar wirkt die Feuchtigkeit der Luft in geringem Maße hydrolytisch dissoziierend unter Bildung von CaO und $2\,HCl$. Durch Zusatz von Salmiak wird dies verhindert.

Beim Lösen des wasserfreien Calciumchlorides in Wasser entwickelt sich Wärme.

$CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$ krystallisiert aus seiner stark eingeengten Lösung beim Abkühlen in hexagonalen Krystallen vom *Schmelzp.* 29° aus.

α) $CaCl_2 \cdot 4\,H_2O$, rhombisch krystallisierend, wird bei wiederholtem Schmelzen von $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$ und Abgießen der zuerst gebildeten Lauge erhalten;

β) $CaCl_2 \cdot 4\,H_2O$ kann durch Auskrystallisieren einer 55% $CaCl_2$ enthaltenden übersättigten Lösung bei 15° erhalten werden. *Schmelzp.* 31°.

$CaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ entsteht durch Verdampfen einer Lösung von $CaCl_2$ bei 165°; das Monohydrat $CaCl_2 \cdot H_2O$ setzt sich beim Erhitzen der Lösung auf über 176° ab. *Schmelzp.* 260° (unter Druck).

Lösungswärme des wasserfreien Salzes in Wasser: −18,723 *Cal.*, in Alkohol: 17,555 *Cal.*; des Hexahydrates in Wasser: 4,251 *Cal.*, in Alkohol: −2,563 *Cal.* THOMSEN (*Journ. prakt. Chem.* **18**, 1 [1877]) gibt folgende Tabelle über die Lösungswärmen von $CaCl_2$ mit verschiedenem Wassergehalt bei 18° in 400 *Mol.* H_2O:

Wassergehalt	0	1,67	1,98	2,75	3,49	3,76	6,0 *Mol.*
Lösungswärme	17,410	10,800	10,036	6,927	3,752	2,970	− 4,300 *Cal.*

Die Dichte wässeriger Chlorcalciumlösungen zeigt folgende Tabelle:

% $CaCl_2$	Spez. Gew.	% $CaCl_2$	Spez. Gew.	% $CaCl_2$	Spez. Gew.	% $CaCl_2$	Spez. Gew.
1	1,0070	15	1,1307	29	1,2718	43	1,4288
3	1,0239	17	1,1497	31	1,2936	45	1,4512
5	1,0409	19	1,1692	33	1,3156	47	1,4733
7	1,0582	21	1,1890	35	1,3382	49	1,4957
9	1,0757	23	1,2090	37	1,3610	51	1,5178
11	1,0937	25	1,2294	39	1,3840	—	—
13	1,1121	27	1,2503	41	1,4064	—	—

Nach MULDER beträgt die Löslichkeit

auf 100 Tl. H_2O bei	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	99°
Tl. $CaCl_2$	49,6	54	60	66	74	82	93	106	110	120	129	136	142	147	154

Für die Siedepunkte der wässerigen Lösungen gibt HAMMERL (Wiener Akad. Ber. **72**, 8 [1875]) folgende Zahlen an:

$p =$	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70
$t =$	0,5	1,6	3,2	5,5	8,3	11,6	15,4	18,9	24,9	30,5	36,6	43,3	50,6	58,4

p bedeutet den Prozentgehalt an wasserfreiem $CaCl_2$, *t* die Erhöhung des Siedepunktes über den des Wassers. Auf Grund der Interpolationsgleichung folgt $t = 0{,}0519 \cdot p + 0{,}011163\,p^2$.

Die Erstarrungstemperaturen wässeriger Lösungen betragen:

% $CaCl_2$	1	5	10	15	20	25
Erstarrungstemperatur	− 0,46°	− 2,44°	− 5,89°	− 10,96°	− 18,57°	− 29,9°
% $CaCl_2$	30	35	40	45	50	53
Erstarrungstemperatur	− 48,0°	− 16,25°	+ 10,88°	+ 24,62°	+ 29,34°	+ 28,55°

Beim Mischen von 1 *Mol.* $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$ mit 8,5 *Mol.* Schnee (entsprechend 100 *g* Salz + 70 *g* Schnee) läßt sich eine tiefste Temperatur von − 54,9° erreichen. Nach RÜDORFF ergibt sich praktisch: 250 Tl. $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$, gemischt mit 100 Tl. Wasser, geben eine Temperaturerniedrigung von 10,8° auf − 12,4°; 100 Tl. Schnee von − 1° mit 143 Tl. krystallisiertem Chlorcalcium − 50°.

Mit Äthylalkohol, in dem $CaCl_2$

bei	0°	20°	40°	60°	80°	90°	97°
zu	14,9%	19,7%	25,2%	31,1%	37,2%	39,4%	42,9%

löslich ist, bildet sich bei mehrtägigem Kochen unter Rückfluß eine Verbindung $CaCl_2 \cdot 3\,C_2H_5 \cdot OH$; weiter ist Calciumchlorid leicht löslich in Methyl- (bei 20° 22,6%), Propyl-, Isobutyl- und Amylalkohol, ferner, wenn auch nur in geringem Maße, in Pyridin.

Seit langem ist es ein eifriges Bestreben der Wissenschaft und Technik gewesen, die Chlorcalciumablaugen völlig einer Verwendung zuzuführen, ohne daß dieses Problem bis jetzt restlos gelöst ist. Der Absatz für die nachgenannten Zwecke ist zu klein, um etwa ein Verdampfen der gesamten Ablaugen rentabel erscheinen zu lassen. Als erster erstrebte SOLVAY nach *D. R. P.* 1185, 13528, 29846 eine Nutzbarmachung der Ablaugen durch Brennen mit Kieselsäure oder Ton und Gewinnung der anfallenden Salzsäure. Dieses Verfahren scheiterte ebenso wie das folgende an dem hohen Brennstoffverbrauch und der schweren Verwertbarkeit der anfallenden Rückstände. Weiter wurde vorgeschlagen, Calciumchlorid bei hohen Temperaturen mit gespanntem Dampf in Ätzkalk und Chlor überzuführen. Mit den SOLVAY-Soda-Ablaugen beschäftigt sich auch das *D. R. P.* 164 726 [1904] von *Riedel.*

SCHOLLMEYER (*D. R. P.* 191 830) schlug folgende Reaktion vor, die jedoch ebenfalls keinen Eingang in die chemische Technik gefunden hat:



$$CaCl_2 + H_2SiF_6 = CaSiF_6 + 2\,HCl.$$

Beim Eindampfen zur Trockne zerfällt das Calciumsilicofluorid in Calciumfluorid und Siliciumtetrafluorid, das mit Wasser wieder zu Kieselfluorwasserstoffsäure regeneriert wird.

Calciumchlorid entsteht beim Lösen des Carbonates in Salzsäure, und man macht von dieser Reaktion hie und da Gebrauch, um anfallende Salzsäure unschädlich zu machen. Chlorcalciumlauge fällt in großen Mengen als Nebenprodukt bei mehreren chemischen Prozessen, namentlich bei der Gewinnung von SOLVAY-Soda (s. Natriumcarbonat, 1 *t* $CaCl_2$ auf 1 *t* Na_2CO_3, Bd. I, 62), an, ohne daß ausreichende Möglichkeiten zu ihrer Verwertung (s. u.) gegeben sind. Teilweise wird sie daher, zuvor in großen Teichen von mitgeführtem Schlamm geklärt, in die Flüsse abgelassen. Eine Gewinnung des Chlors aus den Laugen ist ohne praktisches Interesse, da Chlor in Steinsalz billiger und in überreichlichem Maße zur Verfügung steht.

Soweit die rohen Laugen auf Calciumchlorid verarbeitet werden, kocht man sie mit überschüssigem Ätzkalk unter Zugabe von etwas Chlorkalk auf, um die Verbindungen des Mangans, Eisens und Magnesiums zu entfernen, säuert das Filtrat mit Salzsäure schwach an und kocht die Lauge in Verdampfapparaten ein. Andere Verfahren zur Darstellung von Calciumchlorid, z. B. aus Chlormagnesiumlösung und Kalk, sind ohne jede Bedeutung, da es als Abfallprodukt bereits überreichlich zur Verfügung steht.

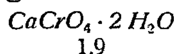
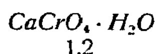
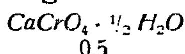
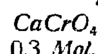
Nach dem *D. R. P.* 333 305 soll Calciumchlorid sich bei 600—700° bei Ein- oder Durchleiten von Wasserstoff unter Salzsäureabspaltung zu Calciumhydrid reduzieren lassen; über die Durchführung dieses Verfahrens ist ebenso nichts bekanntgeworden wie über das *D. R. P.* 227 096 [A. CLEMM], auf elektrochemischem Wege Erdalkalichloride in Chlor und die entsprechenden Hydroxyde zu zerlegen.

Wichtig ist die Verarbeitung von Calciumchlorid zu metallischem Calcium durch Elektrolyse (Bd. II, 746); ferner die Herstellung von Bariumchlorid aus Schwerspat, Kohle und Calciumchlorid (s. Bd. II, 106) nach dem DUFLOS-Verfahren. Dieses Verfahren wird z. B. vom *Verein* in größtem Maße durchgeführt; zur Anwendung gelangt eine Lauge von 70—72% $CaCl_2$. Es wird als Chlorträger bei der chlorierenden Röstung von Erzen benutzt.

Weiter findet Calciumchlorid ausgedehnte Verwendung im Laboratorium und in der Praxis als Trockenmittel für Gase und Flüssigkeiten. So trocknet es feuchte Luft bei 25° auf 0,0021 *g* Wassergehalt für 1 *l* Luft herab (s. Gastrocknung; Luft flüssige), Argentinien verbraucht z. B. 4000 *t* pro Jahr zum Trocknen der Luft in den Gefrierkammern. Man braucht es ferner zur Herstellung von Gefrierschutzlösungen, Füllung von Gasuhren. Tektrion ist eine Lösung von 28% $CaCl_2$-Gehalt für Kälteübertragung und Zentralheizungen. — Therapeutische Anwendung findet es als Normalin (HELFENBERG) und Calciumkompressen (*Merck*). Als Katalysator verwendet man es bei der technischen Gewinnung von Äthylchlorid (Bd. I, 752),

Methylacetat (*D. R. P.* 232818) und Kalkstickstoff nach POLZENIUSS-KRAUSS (Bd. **II**, 7), ebenso als Kondensationsmittel für organische Synthesen. Weitere Anwendungsgebiete für Calciumchlorid sind die Herstellung von Calciumpermanganat, von Cermetall von gefälltem Calciumsulfat (Perlweiß) u. a. m.

Calciumchromat, $CaCrO_4$, kann durch Behandeln von Calciumcarbonat in wässeriger Chromsäure oder billiger durch Ausfällen aus Alkalichromatlösungen mittels Chlorcalciumlösung erhalten werden. Das gelbe Salz krystallisiert mit 2, 1 und $^1/_2$ *Mol.* Krystallwasser, die es beim Glühen verliert. Mit sinkendem Krystallwassergehalt nimmt seine Löslichkeit ab; sie beträgt bei 20° in 100 *Mol.* H_2O für

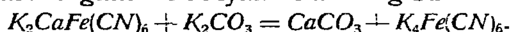
   

$CaCrO_4 \cdot 2\,H_2O$	$CaCrO_4 \cdot H_2O$	$CaCrO_4 \cdot {}^1/_2\,H_2O$	$CaCrO_4$
1,9	1,2	0,5	0,3 *Mol.*

Es entsteht ferner beim Oxydieren eines Gemisches von Kalk und Chromhydroxyd mit Luft und fällt daher bei der Regenerierung der Chromsulfatlaugen (s. Chromverbindungen) an. Reines Calciumchromat dient kaum als Mineralfarbe, findet sich jedoch in verschiedenen Chromfarben (s. d.) vor. Weiter besitzt es technische Bedeutung als Zwischenprodukt bei der Herstellung der Alkalichromate (s. Chromverbindungen).

Calciumferricyanid, $Ca_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 10\,H_2O$, wird durch Oxydation von Calciumferrocyanid mittels Chlors gewonnen, orangerote Nädelchen; ohne technische Bedeutung.

Calciumferrocyanid, $Ca_2Fe(CN)_6 \cdot 12\,H_2O$, ist ein gelbes, an der Luft leicht verwitterndes Salz. 1 Tl. Salz löst sich bei 90° in 0,66 Tl. Wasser. Man gewinnt es nach *D. R. P.* 26884 beim Aufschluß ausgebrauchter Gasreinigungsmasse mit Kalk (s. Cyanverbindungen). Kaliumchlorid fällt aus der abgezogenen Lösung zunächst in feinen Nädelchen das schwer lösliche Doppelsalz $K_2CaFe(CN)_6$, das bei weiterer Behandlung mit Pottasche glatt Ferrocyankalium ergibt.



$$K_2CaFe(CN)_6 + K_2CO_3 = CaCO_3 + K_4Fe(CN)_6.$$

Es kann auch nach *D. R. P.* 155806 und 169292 mittels Kochsalzes und nach *F. P.* 525627 mittels Natriumsulfates in Natriumferrocyanid übergeführt werden. Ohne praktische Bedeutung ist der Übergang von Calciumferrocyanid in Calciumcyanamid (*Chem.-Ztg.* **46**, 347 [1922]).

Calciumfluorid, CaF_2, kommt in der Natur als kubisch-hexakisoktaedrisch krystallisierender Flußspat, das wichtigste und verbreitetste Fluormineral, vor. Die Krystalle sind meist sehr groß und schön ausgebildet und besitzen wasserhelle, gelbe, blaue, grüne oder violette Färbungen. Härte 4. *D* 3,1—3,3. Sein *Schmelzp.* liegt bei 1250—1330°. Als typisches Gangmineral, meist von Baryt, Quarz oder Calcit begleitet, liegen seine Hauptvorkommen in Deutschland (Südharz, bayrische Oberpfalz, Vogtland, Thüringer Wald), England (Derbyshire) und Amerika (Illinois und Kentucky). Ebenso findet es sich als ständige Verunreinigung in Rohphosphaten (s. d. unter Düngemittel) und Knochenasche.

Aus Salzlösungen fällt Calciumfluorid gallertartig und schwer filtrierbar aus, auf Zusatz von Ammoniak jedoch etwas dichter. Als körnigen Niederschlag erhält man Calciumfluorid, wenn man gefälltes Calciumcarbonat in wässerige Flußsäure einträgt; auch werden gallertartige Niederschläge durch mehrstündiges Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 240° krystallinisch (*Journ. prakt. Chem.* [2] **7**, 63 [1873]).

Natürlicher Flußspat fluoresciert durch Insolation oder Erhitzen; bei höherer Temperatur verliert er diese Eigenschaft und wird gleichzeitig entfärbt (KENNGOTT, Ber. Wien. Akad. **11**, 16 [1853]). Durch Bestrahlung mit Kathoden- oder Radiumstrahlen stellt sich die Fluorescenz wieder ein (BECQUEREL, *Compt. rend. Acad. Sciences* **144**, 671); gleichzeitig tritt Blaufärbung des Flußspates ein (COLLIE, PATTERSON, *Journ. chem. Soc. London* **103**, 419 [1913]).

Durch Zersetzung mit Wasserdampf bei Rotglut, ebenso mit *konz.* Schwefelsäure entsteht Fluorwasserstoff. Durch Schmelzen mit Ätzalkalien wird Flußspat

nicht, mit Alkalicarbonaten sehr wenig angegriffen. Alkalicarbonat in Gegenwart von Kieselsäure bewirkt beim Schmelzen jedoch völlige Zersetzung. Nach KOHLRAUSCH löst 1 *l* Wasser bei 18° 16 *mg* CaF_2. Bei Anwesenheit von Kohlensäure oder Ammonsalzen erhöht sich die Löslichkeit beträchtlich.

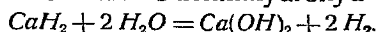
Flußspat dient zur Herstellung von Flußsäure (s. d.), Fluorsulfonsäure (*Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* **47**, 652 [1914]), als Emaillezusatz und als Katalysator bei der Herstellung von Calciumcyanamid (CARLSON, Bd. **III**, 10). Desgleichen findet Flußspat Verwendung als Flußmittel in der Metallurgie, um die Schlacken lösungskräftiger und flüssiger zu gestalten, und als Zusatz zu Hüttenzementrohmehl (1—3%), um die Sintertemperatur von Kalkstein und Hochofenschlacke wesentlich herabzusetzen und die Abbindezeit zu verkürzen (*Zement* **13**, 48, 55, 64, 85).

Calciumhydrid, CaH_2, wurde von WINKLER 1841 (*B.* **24**, 1466 [1891]) erstmalig beobachtet, dann von LENGYEL (Math. Naturw. Ber. Ungarn 14, 180 [1898]) durch Einwirkung von Wasserstoff auf metallisches Calcium bei gewöhnlicher Temperatur und von MOISSAN (*Compt. rend. Acad. Sciences* **127**, 29 [1898]) bei Dunkelrotglut erhalten. In reinem Zustande ist es weiß (*D* 1,7) und zeigt nach dem Schmelzen krystallinen Bruch. Mit Wasser und verdünnten Säuren entwickelt es lebhaft Wasserstoff, der sich infolge der auftretenden Reaktionswärme zuweilen entzündet; von *konz.* Säuren wird es in der Kälte nicht angegriffen. Mit Kohlendioxyd bildet es Calciumformiat. Mit Stickstoff setzt es sich zu Ca_3N_2 (s. Calciumnitrid, Bd. **III**, 51) um. Im Chlorstrom erfolgt in der Kälte keine Reaktion; unterhalb Rotglut findet jedoch sehr lebhafte Verbrennung statt, wobei dichte Dämpfe von HCl entweichen und wasserfreies $CaCl_2$ zurückbleibt. Mit Sauerstoff tritt Verbrennung zu Kalk ein; mit Kohlenstoff entsteht bei 700—800° teilweise Calciumcarbid. Fluoralkalien geben bei 500° Alkalimetalldämpfe und Wasserstoff; NO_2 wird bei dunkler Rotglut zu NH_3 reduziert.

Zur technischen Darstellung nach dem *D. R. P.* 188 570 der ELEKTROCHEMISCHEN WERKE, Bitterfeld, wird Calcium in eisernen Gefäßen eingeschmolzen und darauf Wasserstoff eingeleitet; da die Reaktion exotherm verläuft, ist nach Reaktionsbeginn nur noch geringe Wärmezufuhr notwendig; nach den *D. R. P.* 311 987 und 346 119 erfolgt die Herstellung, indem geeignete Calciumverbindungen (Ätzkalk, gebrannter Kalk) im elektrischen Lichtbogenofen mit Wasserstoff behandelt und im gleichen Gasstrom abgekühlt werden, da das Hydrid beim Erkalten noch weiter Wasserstoff aufnimmt. Nach *D. R. P.* 367 430 kann Calciumhydrid auch durch Überleiten von Wasserstoff über hocherhitztes Calciumchlorid erhalten werden, wenn man die Reaktion in Gegenwart geringer Mengen von Wasserdampf verlaufen läßt und dem $CaCl_2$ Wasserstoffüberträger (*Pt, Fe, Ni, Cl*) zusetzt. Das technische Produkt, das 90% CaH_2 und 10% CaO und Ca_3N_2 enthält, bildet weiße bis graue, unregelmäßig poröse Stücke von beträchtlicher Härte (JAUBERT, *Compt. rend. Acad. Sciences* **142**, 788).

Die Bildungswärme der Reaktion: Ca (fest) + H_2 (gasförmig) = CaH_2 (fest) beträgt nach GUNK und BASSET (*Compt. rend. Acad. Sciences* **140**, 863) + 46,20 *Cal.*

Technisch wichtig geworden ist die Zersetzung des Calciumhydrids mit Wasser, die glatt zu Wasserstoff und Calciumhydroxyd führt:



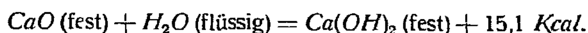
$$CaH_2 + 2\,H_2O = Ca(OH)_2 + 2\,H_2.$$

Hydrolith (technische Benennung von CaH_2) liefert pro 1 *kg* etwa 1,05 m^3 Wasserstoff. Da pro 1 *kg* Hydrolith jedoch etwa 1200—1500 *Cal.* entwickelt werden, kommt es oft zur Bildung erheblicher Mengen Wasserdampf, und da das Verfahren fast nur für militärische Zwecke in Frage kam, ist die Beseitigung des Dampfes ohne hohen Aufwand an Kühlwasser zu erstreben, um schnell beweglich zu bleiben. Man setzt daher den Wasserdampf nach *D. R. P.* 198 303 in einem zweiten Generator wieder nur mit CaH_2 um, oder man arbeitet unter einem Druck, der größer ist als die Spannung des Wasserdampfes bei der Reaktionstemperatur (*D. R. P.* 241 712). Fahrbare Generatoren entwickeln 1200—2000 m^3 pro 1^h. Calciumhydrid-Wasser-

stoff sollte zur Füllung von Fesselballons und Militärluftschiffen dienen, hat sich aber nicht einführen können. Weiter ist Hydrid empfohlen worden zur Aufschließung der Rohphosphate bei der Radiumgewinnung. Für Großbetriebe ist seine Verwendung nur in sehr beschränktem Umfange möglich, dagegen hat es sich, da es bequem zu transportieren ist, im Kleingebrauch eingeführt.

Calciumhydrosulfit (vgl. auch Hydrosulfite), CaS_2O_4, ist wasserfrei und mit 1,5 *Mol.* Krystallwasser bekannt. Das Hydrat bildet feine, wenig lösliche Nadeln, die ihr Krystallwasser bei 120⁰ noch nicht völlig abgeben (*D. R. P.* 213 587). Zur Herstellung von Calciumhydrosulfit setzt die *BASF* (*D. R. P.* 171 991) bei 50—70⁰ $Na_2S_2O_4$ mit *konz.* $CaCl_2$-Lösung um und rührt einige Zeit, worauf die Verbindung wasserfrei auskrystallisiert; GROSSMANN (*D. R. P.* 113 949) geht vom sauren Hydrosulfit aus, das er nach den für die entsprechenden Alkalisalze üblichen Methoden erhält; die *BASF* schlägt ferner vor, Calciumbisulfitlösung mit Zinkstaub zu schütteln; FRANK (*D. R. P.* 125 207) reduziert elektrolytisch Lösungen von $Ca(HSO_3)_2$, die derart konzentriert sind, daß das Hydrosulfit sich in fester Form abscheidet. ELBS und BECHER unterziehen dieses Verfahren jedoch einer sehr ungünstigen Kritik. Calciumhydrosulfit ist als Reduktionsmittel vorgeschlagen worden; versetzt man es mit 5—10% gebranntem Kalk und etwas Alkohol, so erhält man ein sehr haltbares Produkt (*D. R. P.* 113 949, 213 587). Auch Doppelverbindungen des Hydrosulfits mit Aldehyden zeichnen sich durch Haltbarkeit aus (*D. R. P.* 165 280).

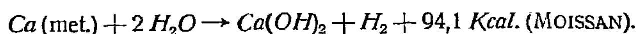
Calciumhydroxyd, Ätzkalk, gelöschter Kalk, $Ca(OH)_2$. *a)* Wasserfrei. Calciumhydroxyd wird aus gebranntem Kalk durch Zugabe der halben Gewichtsmenge Wasser dargestellt. Das Wasser wird zunächst durch Capillarwirkungen in die Poren aufgenommen, wobei unter Zischen die Luft ausgetrieben wird; darauf tritt Reaktion unter Bildung von pulverigem $Ca(OH)_2$ ein. Die dabei auftretende Wärme kann sich bis zur Entzündung von Schwefel oder Holz steigern. J. THOMSON (*Journ. prakt. Chem.* **16**, 97 [1867]) fand die Wärmetönung der Reaktion



$$CaO\ (\text{fest}) + H_2O\ (\text{flüssig}) = Ca(OH)_2\ (\text{fest}) + 15{,}1\ Kcal.$$

Befeuchtet man CaO mit nur wenig Wasser, so zeigt es im Dunkeln lebhaftes Leuchten (PELLETIER, *Ann. Chim. Phys.* **23**, 217 [1823]). Die Hydrationsgeschwindigkeit ist in hohem Maße von der Reinheit des gebrannten Kalks abhängig. Nach ROHLAND (*Ztschr. anorgan. Chem.* **21**, 28 [1899]) wird die Löschdauer von Calciumoxyd, das durch achtstündiges Brennen von Marmor bei 900⁰ erhalten war, durch Zusatz von HCl, $AlCl_3$, $CaCl_2$, $BaCl_2$, Milchsäure und Äthylalkohol verkürzt, durch Zusatz von H_3BO_3, KOH, $NaOH$, $CaCrO_4$, Acetaldehyd und Zucker verlängert. Der Einfluß von Salzen ist verschieden. Bei Anwendung eines Überschusses von Wasser wird die Reaktionsgeschwindigkeit verkleinert, weil dann die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht so hoch steigt; geschmolzener gebrannter Kalk hydratisiert sich nur äußerst langsam; über totgebrannten Kalk s. unter Mörtel.

Durch Erhitzen verliert der gelöschte Kalk sein Wasser. Der Dissozationsdruck beträgt nach LE CHATELIER (*Compt. rend. Acad. Sciences* **102**, 1243) bei 350⁰ 100 *mm Hg*, bei 450⁰ 760 *mm*. Rasch gelingt die Entwässerung des Calciumhydroxyds daher erst oberhalb dieser Temperatur. Die Lösungswärme des $Ca(OH)_2$ beträgt nach BERTHELOT und THOMSON übereinstimmend +2790 *Cal.*, die Wärmetönung der Reaktion



$$Ca\ (\text{met.}) + 2\ H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2 + 94{,}1\ Kcal.\ (\text{MOISSAN}).$$

Gelöschter Kalk ist hygroskopisch, löst sich aber nur wenig in Wasser.

b) $Ca(OH)_2 \cdot H_2O$. Das Hydrat wird erhalten durch Löschen von reinem CaO mit destilliertem Wasser und mehrtägiges Stehen bei 60⁰. Es ist ein weißes körniges Pulver, aber sehr unbeständig, da es sein Hydratwasser bereits bei längerem Aufbewahren teilweise, vollständig beim Erwärmen auf 60—70⁰ (KARCZ, *Chem.-Ztg.* **22**, 38) verliert.

c) Wässerige Lösung. Zur Darstellung der wässerigen Lösung schüttelt man CaO mit Wasser und filtriert unter Luftabschluß. Die farblose wässerige Lösung schmeckt schwach alkalisch und herb, sie reagiert stark alkalisch.

Nach GUTHRIE (*Journ. Soc. chem. Ind.* **20**, 223) lösen sich

bei t^0	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
$gCaO$ in 1 l H_2O .	1,342	1,293	1,219	1,119	0,981	0,879	0,781	0,740	0,690	0,597

Durch die Gegenwart von Alkalien wird die Löslichkeit des Hydroxyds um viel mehr verringert, als der Zurückdrängung der elektrolytischen Dissoziation entspricht; erhöht wird die Löslichkeit in Wasser durch die Gegenwart von $CaCl_2$, $NaNO_3$, KNO_3, HN_4Cl, $NaCl$ und KCl.

Technisch wird Ätzkalk in größten Mengen hergestellt durch Übergießen von gebranntem Kalk in Gruben mit Wasser (s. Mörtel).

Marmorkalkhydrat ist $Ca(OH)_2$, das aus möglichst reinem $CaCO_3$ durch Brennen und Behandeln des entstandenen Kalks mit der theoretischen Menge von Wasser gewonnen ist. In der chemischen Industrie wird er besonders in trockener staubiger Form in der Chlorkalkfabrikation angewendet unter Benutzung besonderer Kalklöschapparate (s. d. unter Chlorkalk). Weiter braucht man es zum Kaustifizieren von Soda, zur Herstellung von Kunststeinen (s. d.) und Kunststeinmassen, für Desinfektionszwecke, zur Eierkonservierung, zur Reinigung von Kesselspeisewasser, zur Kalkentzuckerung der Melasse (s. Zucker), als Zusatz zur Gasreinigungsmasse, zur Herstellung von essigsaurem Calcium (s. Essigsäure), von Citronensäure (s. d.) und Oxalsäure (s. d.), in der Gerberei zum Äschern der Häute, zur Schädlingsbekämpfung (s. d.) (Bordelaiserbrühe), zur Herstellung konsistenter Fette und zum Härten von Harz. Im Laboratorium dient Kalkwasser besonders als Reagens auf Kohlensäure.

H. Brückner.

Calciumhypochlorit, $Ca(ClO)_2$, wurde zuerst von KINGZETT (*Chem. News* **31**, 113; **32**, 21; *Journ. chem. Soc. London* **28**, 404 [1875]) durch Eindunsten einer Chlorkalklösung im Vakuumexsiccator in Form von federartigen Krystallen von der ungefähren Zusammensetzung $Ca(OCl)_2 \cdot 4\,H_2O$ erhalten. S. auch H. DITZ (*Ztschr. angew. Chem.* **14**, 3, 25, 49, 105 [1901]). Nach neueren Untersuchungen von E. A. O. CONNOR (*Journ. chem. Soc. London* **1927**, 2700; s. auch KINGZETT, ebenda **1928**, 528) hat das Hydrat die Zusammensetzung $Ca(OCl)_2 \cdot 3\,H_2O$.

Die technische Darstellung des Calciumhypochlorites ist besonders von *Griesheim* seit 1906 studiert worden, und die Ergebnisse sind in einer größeren Zahl von *D. R. P.* niedergelegt.

Im *D. R. P.* 186 524 [1906] wird die Unbeständigkeit der Verbindung auf ihren Gehalt an Feuchtigkeit und Krystallwasser zurückgeführt. Durch einen schnell oder bei niedriger Temperatur verlaufenden Trockenprozeß, z. B. im Vakuum, können die Krystalle von ihrer Feuchtigkeit vollständig, vom Krystallwasser zum größten Teil befreit werden. Die unter Vermeidung der Zersetzung des Hypochlorites beim Eindampfen von Chlorkalklösung ausfallenden Krystalle sollen von der Mutterlauge befreit und getrocknet werden.

Wenn man Kalkmilch über das *spez. Gew.* 1,15 unter Zusatz entsprechender Mengen Kalk weiterchloriert, fallen nach *D. R. P.* 195 896 [1907] basische Calciumhypochloritverbindungen von der Zusammensetzung $Ca(OCl)_2 \cdot 2\,Ca(OH)_2$ und $Ca(OCl)_2 \cdot 4\,Ca(OH)_2$ aus. Diese können durch weitere Behandlung mit Chlor wieder zerlegt und durch Chlorierung des dabei abgespaltenen $Ca(OH)_2$ Chlorkalklösungen beliebiger Konzentration erhalten werden, aus welchen reines krystallisiertes $Ca(OCl)_2$, z. B. durch Zusatz von $CaCl_2$, ausgefällt werden kann.

Nach *D. R. P.* 282 746 [1913] soll man durch weitgehende Chlorierung von feuchtem Kalkbrei mit bestimmtem Wassergehalt das Hypochlorit zur Ausfällung bringen können, während das gleichzeitig gebildete $CaCl_2$ noch in Lösung bleibt.

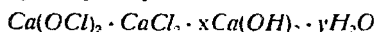
Weitere Verbesserungen des Verfahrens zur Herstellung von haltbaren Calciumhypochloritverbindungen wurden durch die *D. R. P.* 363 191 [1920], 371 294 [1920], 373 847 [1921], 377 027 [1921], 374 772 [1921] durch Chlorierung von Kalkmilch oder von breiförmigen Gemischen von Kalkhydrat und Wasser bzw. aus Gemischen von Chlorkalk, Wasser und Kalkhydrat geschützt.

Nach *D. R. P.* 418 494 [1925] ist für die Verwendbarkeit der technisch chloridfreien, neutralen oder basischen Calciumhypochlorite die Haltbarkeit von großer Bedeutung, die schon durch geringe Mengen Feuchtigkeit verringert wird. Durch Wärmebehandlung mit und ohne Vakuum ist es schwierig, die letzten Anteile von Feuchtigkeit zu entfernen. Eine vollständige Trocknung erzielt man, wenn

man dem durch Wärmebehandlung vorgetrockneten Produkt mit etwa 1% Wasser wasserbindende Mittel, z. B. CaO, zusetzt, wodurch die Haltbarkeit um ein Vielfaches gesteigert werden soll.

Nach dem *D. R. P.* 338 117 [1917] gelingt es, Calciumhypochlorit in die Form leicht löslicher und haltbarer Preßkörper, wie Pastillen, Würfel, Kugeln, zu bringen, indem man das gepulverte Hypochlorit in trockenem Zustande mit gemahlenem, trockenem Kochsalz mischt.

Auch von anderer Seite wurden krystallisierte Calciumhypochlorite oder calciumhypochlorithaltige Produkte hergestellt. So haben ORTON und JONES (*Journ. chem. Soc. London* **95**, 751 [1909]) Krystalle von der Zusammensetzung



$$Ca(OCl)_2 \cdot CaCl_2 \cdot xCa(OH)_2 \cdot yH_2O$$

hergestellt, OCHI (*Trans. Amer. electrochem. Soc.* **49**, 141 [1926]) solche von der Zusammensetzung



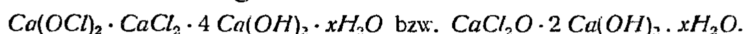
$$Ca(OCl)_2 \cdot CaCl_2 \cdot 2\,H_2O,$$

URANO (ebenda, 303) $Ca(OCl)_2$ sowie basische Verbindungen von der Zusammensetzung



$$Ca(OCl)_2 \cdot CaCl_2 \cdot 2\,Ca(OH)_2 \cdot xH_2O \text{ bzw. } CaCl_2O \cdot Ca(OH)_2 \cdot xH_2O$$

und von der Zusammensetzung



$$Ca(OCl)_2 \cdot CaCl_2 \cdot 4\,Ca(OH)_2 \cdot xH_2O \text{ bzw. } CaCl_2O \cdot 2\,Ca(OH)_2 . xH_2O.$$

Er konnte schließlich ein Produkt mit 90—95% wirksamem Chlor erhalten. Vgl. auch URANO (*E. P.* 266 180; *Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 2937) und URANO und IMAI (*E. P.* 266 181; *Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 2937). S. auch MATSUI und SUZUKI (Memoirs of the Faculty of Science and Eng., Wasada Univ. Tokyo **1927**, Nr. 4, 117), MATSUI und SANO (ebenda, S. 119 und 120), welche durch Verbesserung der Darstellungsmethoden Produkte von hohem Reinheitsgrad, z. B. ein solches mit 90,63% $Ca(OCl)_2$, erhalten konnten.

E. A. O. CONNOR (*Journ. chem. Soc. London* **1927**, 2700; *Chem. Ztrlbl.* **1928**, I, 1161) hat durch Reinigung des nach dem Verfahren von *Griesheim* hergestellten Rohproduktes ein chloridfreies Produkt mit etwa 0,5% $Ca(OH)_2$ erhalten. Er hat ferner die Systeme $CaCl_2 \cdot CaO \cdot H_2O$, $Ca(OCl)_2 \cdot CaCl_2 \cdot H_2O$ und $Ca(OCl)_2 \cdot CaO \cdot H_2O$ bei 0° untersucht und macht Angaben über die dabei entstehenden Doppelsalze.

Nach einem Verfahren von THE MATHIESON ALKALI WORKS, New York (*D. R. P.* 400 419 [1924]), soll ein Calciumhypochlorit mit nur geringen Mengen freiem Kalk, das im wesentlichen frei von Chlorid und komplexen Verbindungen von Hypochlorit, Chlorid und Kalk ist, erhalten werden, indem man unterchlorige Säure aus wässerigen Lösungen durch Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff u. s. w. unter Zusatz von etwas Alkohol extrahiert und nun mit Kalk absättigt. Das erhaltene Produkt wird mit Wasser extrahiert und im Vakuum eingedampft.

Eigenschaften. Durch die hauptsächlich von *Griesheim* seit mehr als 20 Jahren verbesserten Darstellungsmethoden sind im Laufe der Zeit Produkte verschiedener Zusammensetzung bzw. von verschiedenem Reinheitsgrade und damit auch von verschiedenen Eigenschaften, besonders Haltbarkeit, in den Handel gekommen. Die reineren Produkte sollen nur einen schwachen Chlorgeruch aufweisen und haltbarer als Chlorkalk sein. Die weniger reinen Produkte riechen stark nach Chlor und sind von relativ geringerer Haltbarkeit.

Ein von K. A. HOFMANN und K. RITTER (*B.* **47**, 2233 [1914]) untersuchtes Produkt enthielt 76,5% wirksames Chlor, 44,9% Gesamtchlor und 10,3% $CaCl_2$. KAST und METZ (*Ztschr. Elektrochem.* **33**, 21 [1927]) fanden rund 68% wirksames Cl, 40% Gesamtchlor, 6% $CaCl_2$. Ein von H. DITZ und R. MAY (*Ztschr. Elektrochem.* **33**, 265 [1927]) untersuchtes Produkt enthielt: 78,88% wirksames Cl, 43,41% Gesamtchlor, 6,21% $CaCl_2$, 3,42% nicht chloriertes CaO, ferner 0,67% $Ca(ClO_3)_2$, 5,07% $CaCO_3$, 3,95% Gesamtwasser, geringe Mengen Unlösliches (in HCl), Eisenoxyd, Tonerde, Magnesia. Der Gehalt an $Ca(OCl)_2$ betrug 79,53%. (Unter „wirksamem" Chlor versteht man den gesamten, gegen angesäuerte Jodkaliumlösung geäußerten Oxydationswert, gerechnet als freies Chlor. Das wirksame Cl ist doppelt so hoch als der tatsächliche Gehalt an Hypochloritchlor. Das „Gesamtchlor" ist der Summenwert aus Hypochlorit- und Chlorid-Chlor.)

Über das Verhalten von Calciumhypochlorit beim Erhitzen (auch im Vergleich zu Chlorkalk) wurden Untersuchungen von HOFMANN und RITTER, KAST und METZ sowie DITZ und MAY durchgeführt. Beim Erhitzen des Calciumhypochlorits bis auf 90° (im trockenen, kohlensäurefreien Luftstrom) werden nur sehr geringe Mengen von Chlor abgespalten, wobei das Produkt nur eine unwesentliche Zersetzung erfährt. Bei höherer Temperatur (170—180°) wird die Menge des abgespaltenen

Cl nur relativ wenig erhöht, das Hypochlorit aber zum größten Teil unter Sauerstoffabspaltung und Bildung von Chlorat (neben Chlorid) zersetzt. Die Sauerstoffabspaltung setzt bei etwa 140° plötzlich, explosionsartig ein (DITZ und MAY). Während KATZ und METZ angenommen hatten, daß für die geringe Chlorabspaltung des technischen Calciumhypochlorits (Perchloron) der Gehalt an freiem Kalk wesentlich ist, konnten DITZ und MAY zeigen, daß der nur relativ geringe Gehalt an $CaCl_2$ die geringe Zersetzlichkeit unter Chlorabspaltung bedingt. Wird dem Hypochlorit $CaCl_2$ zugesetzt, so tritt die Abspaltung von Chlor beim Erhitzen wesentlich stärker in Erscheinung. Über die thermische Zersetzung des Calciumhypochlorites, auch in Gegenwart von $CaCl_2$, vgl. auch URANO (J. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.] **30**, 153 [1927]; **31**, 13 [1928]; *Chem. Ztrlbl.* **1928**, I, 118 und 1914). Über die Zersetzung durch Kohlensäure vgl. HOFFMANN und RITTER, KAST und METZ, DITZ und MAY (a. a. O.) sowie URANO (J. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.] **31**, 14 [1928]; *Chem. Ztrlbl.* **1928**, I, 1914).

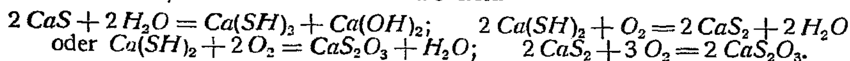
Die Haltbarkeit des Calciumhypochlorits ist außer vom Wassergehalt, dem Einfluß von feuchter kohlensäurehaltiger Luft, wohl auch vom Gehalt an $CaCl_2$ und von gewissen Verunreinigungen (z. B. Eisenverbindungen) abhängig (DITZ). Nach CONNOR (a. a. O.) zersetzt sich reines (chloridfreies), hinreichend trockenes und vor Luft geschütztes $Ca(OCl)_2$ (mit etwa 0,5% $Ca[OH]_2$) innerhalb mehrerer Tage nicht merklich; die Zersetzung der *konz.*, gelbgrünen Lösung in Wasser (bei 25—30°) beträgt 1% bei Tage. (In verdünnter Lösung und in Gegenwart größerer Mengen von freiem Kalk sind die verschlossen im Dunkeln aufbewahrten Lösungen weniger rasch zersetzlich. DITZ.) Über die Stabilität des festen Calciumhypochlorits vgl. auch H. H. KING (Indian J. Medical Research **13**, 191; *Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 916).

Die Empfindlichkeit von Perchloron in Gegenwart verschiedener Stoffe (Holzmehl, Mineralöl, Tetralin, Eisenoxyd, Eisenpulver) gegen mechanische und Wärmeeinwirkungen u. s. w. wurde von KAST und METZ untersucht. Vgl. auch J. WEICHHERZ (*Chem.-Ztg.* 52, 729 [1928]).

Verwendung. Das Calciumhypochlorit, das auch unter dem Namen Hyporit, Caporit (*I. G.*), Perchloron (*I. G.*) in den Handel kommt, ist schon vor längerer Zeit für therapeutische Zwecke (Veterinärpraxis) verwendet worden. Vgl. z. B. P. MICHAELIS (*Münch. med. Wchschr.* **64**, 45 [1917]), ferner an Stelle von Chlorkalk zur Reinigung von Wasser, wie z. B. zur Desinfektion von Schwimmbeckenwasser, vgl. OLSZEWSKI (*Ztschr. angew. Chem.* **41**, 646 [1928]) und von Trinkwasser, vgl. HILGERS (*Gesundheitsing.* **51**, 177; *Chem. Ztrlbl.* **1928**, I, 2196; s. auch ebenda **1926**, II, 629). — Über die Anwendung des Caporits im Pflanzenschutzdienst vgl. A. NIETHAMMER (Fortschr. d. Landwirtsch. 2, 81; *Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 1730), zur Desinfektion von Getreide und Malz vgl. WEICHHERZ (a. a. O.). Nach einem Vorschlag der *I. G.* (*D. R. P.* 437 929 [1923]; *Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 674) soll eine Reinigungsmasse für Acetylen und andere Gase aus Hypochloriten, die mit Bindemitteln und Wasser zu festen Massen verarbeitet werden, besonders aus technisch chloridfreien basischen Hypochloritverbindungen des *Ca* und *Mg*, auch unter Zusatz von porenerzeugenden Stoffen hergestellt werden. Eine solche Reinigungsmasse kommt unter dem Namen Griesogen in den Handel (*Chem.-Ztg.* **52**, Fortschrittsberichte 35 [1928]). Zum Ersatz des Chlorkalks für die hauptsächlichen Verwendungszwecke desselben dürfte das Produkt trotz des Vorteiles des weit höheren Gehaltes an wirksamem Chlor und der bei ausreichendem Reinheitsgrad größeren Haltbarkeit in höherem Ausmaße wohl erst bei entsprechender Verbilligung in Betracht kommen. *Hugo Ditz.*

Calciumhypophosphit s. Phosphorverbindungen.

Calciumhyposulfit, Calciumthiosulfat, $CaS_2O_3 \cdot 6\,H_2O$, entsteht beim Kochen von Kalkmilch mit Schwefel unter gleichzeitigem Einleiten von Schwefeldioxyd. Auch durch Oxydation von Schwefelcalcium, wie es die LEBLANC-Sodarückstände enthielten, kann es erhalten werden.



$$2\,CaS + 2\,H_2O = Ca(SH)_2 + Ca(OH)_2; \quad 2\,Ca(SH)_2 + O_2 = 2\,CaS_2 + 2\,H_2O$$
$$\text{oder } Ca(SH)_2 + 2\,O_2 = CaS_2O_3 + H_2O; \quad 2\,CaS_2 + 3\,O_2 = 2\,CaS_2O_3.$$

Zur Zeit, als die LEBLANC-Sodaindustrie noch Bedeutung hatte, wurde aus den Rückständen Natriumthiosulfat gewonnen, indem man sie mit Glaubersalz mischte und diese Mischung unter Anfeuchten und Umschaufeln an der Luft liegen ließ. Beim Auslaugen dieses Produktes ging dann neben etwas Gips Natriumthiosulfat in Lösung. Das Calciumsalz hat kein technisches Interesse. Es krystallisiert in großen, 6seitigen triklinen Säulen, die beim Aufbewahren, selbst unter Luftabschluß, langsam unter Bildung von S und $CaSO_3$ oder von CaS und $CaSO_4$ verwittern.

Calciumjodat, $Ca(JO_3)_2$, entsteht aus Jodsäure und Calciumhydroxyd, ferner infolge seiner geringen Löslichkeit in Wasser durch Umsetzung von Calciumchlorid-mit Alkalijodatlösungen. Je nach der Temperatur scheidet es sich mit 4 oder 6 *Mol.* Krystallwasser ab (MILLON, *Ann. Chim. Phys.* **9**, 413). Es findet sich neben größeren Mengen Natriumjodat in den Laugen der Calicheaufbereitung (s. Natriumnitrat) der Salpeterindustrie von Chile und Peru als Lantarit oder als Doppelsalz $Ca(JO_3)_2 + 8\,CaCrO_4$, s. auch Jod.

Calciumjodid, CaJ_2, in geringer Menge im Meerwasser und in Seetangen enthalten, kann durch Lösen von Ätzkalk in Jodwasserstoffsäure hergestellt werden. Anstatt der letzteren verwendet man auch Jod und ein Reduktionsmittel, wie Phosphor, Eisen oder schwefligsaures Calcium. Calciumjodid krystallisiert mit 6 und 8 *Mol.* Wasser, ist jedoch auch wasserfrei bekannt. Beim Schmelzen an der Luft oder in einer Sauerstoffatmosphäre — *Schmelzp.* 740° nach RUFF (*B.* **35**, 3616; **36**, 2357) — zersetzt es sich bald in Calciumoxyd und Jod. CaJ_2 ist in Wasser sehr leicht löslich. Das wasserfreie Salz zerfließt in feuchter Luft und geht in das Hydrat $CaJ_2 \cdot 6\,H_2O$ über. Nach KREMERS (*Poggendorf Ann.* **103**, 65) lösen sich bei 20° 204 Tl. CaJ_2 in 100 Tl. H_2O. In geringer Menge wird Calciumjodid in der Therapie verwendet.

H. Bruckner.

Calciumnitrat, $Ca(NO_3)_2$, ist als wasserfreies Salz infolge seiner stark hygroskopischen Eigenschaften an der Luft sehr unbeständig und geht daher verhältnismäßig rasch in die hydratische Form vom Typus $Ca(NO_3)_2 + xH_2O$ über. Es findet sich in der Natur als Mineral in einigen Höhlen Venezuelas in Gesellschaft von Phosphaten, in Form von Ausblühungen an Mauerwerk als sog. „Mauersalpeter", in den Salpetergruben von Chile gelegentlich als sog. „weinender Salpeter", in Spuren auch wohl in Brunnenwässern. Schließlich ist noch die Bildung von Calciumnitrat in der Ackererde zu erwähnen, wenn Salpetersäure in Gegenwart von Kalk entsteht. Alle natürlichen Vorkommen sind indessen völlig bedeutungslos geworden, insbesondere seit der Gewinnung von Salpetersäure mit Hilfe des nach dem HABER-BOSCH-Verfahren und den diesem verwandten Arbeitsprozessen hergestellten Ammoniaks. Heute wird Calciumnitrat bzw. Kalksalpeter ausschließlich auf dem Wege über die Salpetersäure hergestellt.

Hydrate und Anhydrid: Von den Hydraten sind bekannt $Ca(NO_3)_2 \cdot 2\,H_2O$, *Schmelzp.* 51° (BASSET und TAYLOR, *Journ. chem. Soc. London* **101**, 576 [1912]); $Ca(NO_3)_2 \cdot 3\,H_2O$, *Schmelzp.* 51,7° (HASSELBACH, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **119**, 325—352 [1921]); $Ca(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$ bildet monokline Krystalle, *Schmelzp.* 42,5° (HASSELBACH, l. c.); $Ca(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$, *Schmelzp.* 26,4° (TILDEN, *Journ. chem. Soc. London* **45**, 226); BASSET und TAYLOR (*Journ. chem. Soc. London*, l. c.) geben die Existenzgebiete der Hydrate folgendermaßen an:

$Ca(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$	—26,7° bis 42,45° (*Schmelzp.*)
$Ca(NO_3)_2 \cdot 3\,H_2O$	40° „ 51,7° „
$Ca(NO_3)_2 \cdot 2\,H_2O$	49° „ 51°
$Ca(NO_3)_2$ wasserfrei	55° „ 151°

Die Hydrationswärme des Tetrahydrats beträgt nach THOMSEN (*B.* **12**, 2062) — 7250 *Cal.*

Das wasserfreie Salz zeigt reguläre Krystallform und schmilzt bei 561 ± 6° (CARNELLEY, *Journ. chem. Soc. London* **33**, 273 [1878]). Seine Hydrationswärme beträgt nach (THOMSEN, l. c.) in 400 *Mol.* Wasser + 3950 *Cal.* $Ca(NO_3)_2$ löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol. Bei 0° lösen sich 93,1 Tl., bei 152° 351,2 Tl. in 100 Tl. Wasser (MULDER, Scheikund—Verh. Rotterdam 1864, S. 109; WOELFER, Diss., Halle 1894). Zu seiner technischen Herstellung gibt man das zu calcinierende

Material bereits vorhandenem Anhydrid im Rührkessel zu. Hierdurch wird verhindert, daß die Masse sich ballt und an den Wänden der Apparatur anklebt (NORSK HYDRO, *F. P.* 559576 vom 8. Dezember 1922). Dieses Verfahren ist überholt durch das Calcinieren *konz.* Kalksalpeterlösung auf erhitzten Walzen. Das dabei erhaltene Produkt ist im Gegensatz zu den früher hergestellten nicht staubförmig, sondern fällt in Schuppenform an, was für seine Verwendung als Düngemittel wichtig ist (*I. G.*, *D. P. a.* B 116976 vom 4. Dezember 1924; *F. P.* 604116 vom 3. Oktober 1925; *E. P.* 254939 vom 2. November 1925).

Darstellungsmethoden von Kalksalpeter für Düngezwecke.

I. Unmittelbare Herstellung von festem Kalksalpeter. Weitaus größere Bedeutung als das Anhydrid haben die Hydrate des Calciumnitrats besonders seit der ausgedehnten Verwendung des Kalksalpeters als Düngemittel gewonnen. Von den Methoden, die auf unmittelbare Gewinnung von festem Kalksalpeter hinarbeiten, wäre zu erwähnen die trockene Absorption nitroser Gase vermittels kohlensauren Kalks, Ätzkalks bzw. gebrannten Kalks (SCHLOESING, *F. P.* 373718). Der so hergestellte Kalksalpeter enthielt indessen mehr oder minder große Mengen Calciumnitrit. Im *D. R. P.* 229163 vom 13. August 1909 der *BASF* (erl. 1922) wird die Überführung in eine geeignete Form beschrieben. Die Gewinnung eines einheitlichen Produktes von vornherein oder durch geeignete Nachbehandlung betreffen die *D. R. P.* 210157 vom 11. Juli 1908 (erl. 1915) sowie *D. R. P.* 212869 vom 7. Juli 1908 (erl. 1915) der *BASF.*

Nach dem ersten werden den nitrosen Gasen beschränkte Mengen Wasser zugemischt, gleichzeitig wird die Reaktionstemperatur so gewählt, daß das Wasser größtenteils in Dampfform wieder entweicht. Nach dem zweiten preßt man Nitrite der alkalischen Erden in Brikettform und behandelt sie bei erhöhter Temperatur mit höheren Oxyden des Stickstoffs.

Nach dem *A. P.* 1177359 vom 24. September 1913 der NORSK HYDRO werden 700—800° heiße nitrose Gase oder Dämpfe in einem Absorptionssystem mit Kalk, ev. in Brikettform, in Berührung gebracht. Hierher gehört auch das Verfahren des L'AZOTE FRANÇAIS (*F. P.* 536623 vom 10. Juni 1921, Schweizer Prior. 21. Juni 1920), wonach ein feuchtes Gemisch von 1 *Mol.* N_2O_4 und $^1/_2$ *Mol.* Sauerstoff bei 100° über pulverisiertes Calciumcarbonat, Calciumoxyd oder Calciumhydroxyd geleitet wird.

BRIGHTMORE (*E. P.* 283232 vom 6. Juni 1926) läßt atmosphärischen Stickstoff und überhitzten Dampf unter einem elektrischen Lichtbogen und unter Druck in einem geschlossenen Gefäß auf Kalk einwirken.

Technische Bedeutung haben alle Verfahren zur unmittelbaren Herstellung von festem Kalksalpeter nicht zu erlangen vermocht.

II. Herstellung aus Lösungen. Die Herstellung von Kalksalpeter aus Lösungen ist in der Hauptsache auf zwei Wegen versucht worden, einmal durch alkalische Absorption nitroser Gase mit Kalkmilch bzw. Kalksteinaufschlämmungen und andererseits durch Auflösung von kohlensaurem Kalk vermittels Salpetersäure.

a) Durch Absorption nitroser Gase. Die Absorption nitroser Gase mit Kalkmilch bzw. Kalksteinaufschlämmungen, die an und für sich einfach erscheint, hat technisch große Schwierigkeiten bereitet. Man hatte einmal mit sehr lästigen Verstopfungen der Absorptionssysteme zu rechnen, außerdem ist es schwierig, ein einheitliches, nitritfreies Endprodukt zu erhalten. Den ersten Übelstand hat man durch feine Verteilung der Kalkmilch mittels Zerstäubens zu vermeiden versucht (*D. R. P.* 233967 vom 24. Januar 1909, 233982 vom 21. November 1909 sowie 237562 vom 29. Januar 1910 der *BASF*).

Gemäß *D. R. P.* 238369 vom 21. Januar 1909 der *BASF* soll die anfallende Nitrat-Nitrit-Lösung durch Zuführung weiterer Nitrose in praktisch reines Nitrat übergeführt werden. Nitritfreie, hochprozentige Calciumnitratlösungen sollen gemäß dem

Schw. P. 80964 vom 6. August 1918 der NITRUM-A.-G., Zürich, dadurch erhalten werden, daß die Absorptionslauge abwechselnd mit Kalkstein und Nitrose behandelt wird. Batterieschaltung der Absorptionsgefäße mit zwischengeschalteten Oxydationsräumen, in die Luft oder Sauerstoff eingeblasen wird, wird zur Gewinnung nitritfreier Nitratlaugen vorgeschlagen von PARTINGTON (*Ö. P.* 94993 vom 28. Oktober 1919, Engl. Prior. vom 29. November 1917).

Alle diese Verfahren zeigen außer den obenerwähnten Nachteilen noch den Mangel, daß die entstehenden Kalksalpeterlösungen Nitrose umso schlechter absorbieren, je mehr sie an Konzentration zunehmen.

b) Durch Auflösen von Calciumcarbonat in Salpetersäure. Die Technik bedient sich daher heute zur Herstellung von Kalksalpeter fast ausschließlich der an zweiter Stelle genannten Arbeitsweise, nämlich der Auflösung von Kalkstein in Salpetersäure. Nach JURISCH, Salpeter und sein Ersatz, S. 328 soll man in Norwegen früher hierzu eine Säure von 50 *Gew.-%* (34–35° *Bé*) benutzt haben, während man neuerdings wohl mit der Konzentration auf etwa 30° *Bé* zurückgegangen ist (vgl. COWIE, *Chem. Trade Journ.* 65, 570 [1919]).

Im Gegensatz hierzu will die ALUMINIUM-INDUSTRIE-A.-G., Neuhausen (*D. R. P.* 346886 vom 25. Dezember 1920, Schweizer Prior. vom 19. Mai 1920) eine hochkonzentrierte Salpetersäure mit 90–95% HNO_3 (48° *Bé*) verwenden. Für die Neutralisation, die kontinuierlich bei 60–80° erfolgt, benutzt man ein Rohr mit Transportschnecke; die entstehende Kohlensäure wird abgesaugt. Hier sei noch das *Norw. P.* 16083 vom 8. Februar 1906 von LARSEN erwähnt, der an Stelle von Kalkstein Dolomit verwenden will.

Zur Herstellung von Kalksalpeterlösung aus Kalksteinen und Salpetersäure benutzt die *I. G.* Sandstein- bzw. Granittürme. Diese werden kontinuierlich mit Kalksteinen gefüllt, auf die Salpetersäure von etwa 45 *Gew.-%* HNO_3 aufgedüst wird. Die Türme stehen unter schwachem Unterdruck, die Kalksalpeterlösung läuft unten schwach sauer ab, die entstehende Kohlensäure wird gleichzeitig unten abgesaugt. An Stelle von Kalksteinen kann man vorteilhaft auch den bei der Umsetzung von Gips zu Ammonsulfat anfallenden Carbonatschlamm (Bd. I, 452) nehmen. Die schwach saure Kalksalpeterlösung wird mit Kalkmilch genau neutralisiert und heiß filtriert. Das wasserklare Filtrat wird eingedampft.

Eindampfen und Überführen von Kalksalpeter in feste Form. Zur Vermeidung des lästigen Schäumens beim Eindampfen empfiehlt HEPKE (*D. R. P.* 215782 vom 30. Mai 1908) den Zusatz geringer Mengen eines den Schmelzpunkt erniedrigenden Salzes, z. B. 2% $NaNO_3$. Indessen leisten kleine Mengen Calciumnitrit denselben Dienst. Das Eindampfen der Kalksalpeterlösung erfolgt in der Praxis heutzutage in Vakuumverdampfern, wobei man eine Vorkonzentration in Duplexapparaten vornimmt, während die Fertigverdampfung auf hohe Konzentration in Simplexverdampfern erfolgt. Die NORSK HYDRO dampfte früher bis auf 75–80% $Ca(NO_3)_2$ (= $2^1/_2$–3 *Mol.* H_2O auf 1 *Mol.* $Ca[NO_3]_2$) ein. Die Schmelze wurde dann in Fässern erstarren lassen. KRASE und JEW YAM YEE (*A. P.* 1475492 vom 28. Juni 1921) stellten eine Schmelze mit einem Wassergehalt von 30,5% (etwa 4 *Mol.* H_2O auf 1 *Mol.* $Ca[NO_3]_2$) her, die unterhalb des Erstarrungspunktes gekühlt und gekörnt werden soll.

Konzentrierte Kalksalpeterlösungen neigen ganz außerordentlich zur Krystallisationsverzögerung und können sehr weit unterkühlt werden, ohne fest zu werden. Diesem Übelstand begegnete man allgemein durch Impfen der Schmelzen, wobei man möglichst gleichzeitig ein unmittelbar streufähiges Produkt zu erhalten versuchte. NORSK HYDRO ließ zu diesem Zweck die geimpfte Schmelze in Tropfenform durch ein Sieb in einen Schacht fallen, in dem kalte trockene Luft entgegengeblasen wurde (*D. R. P.* 287307 vom 30. Dezember 1913, erl. 1922). Abgelöst wurde diese Arbeitsweise ebenso wie das vorerwähnte Kaltrühren durch das sog. Walzen-

verfahren (NORSK HYDRO, *D. R. P.* 268 828 vom 5. Juli 1912 und *Ö. P.* 70596 vom 1. Juli 1915). Während man zunächst nur mit einer innen mit Wasser gekühlten Walze arbeitete, ging man später zum sog. Zweiwalzenverfahren über. Man leitet die Schmelze auf eine gekühlte obere Walze, wobei sie auf etwa 50° abgekühlt wird. Dabei beginnt bereits eine schwache Ausscheidung von krystallinischem Produkt, erkennbar an der Trübung der Schmelze. Die so vorgeimpfte Schmelze fällt in einen Vorratsbehälter mit Rührwerk, von wo aus sie auf einer zweiten Kühlwalze zur endgültigen Erstarrung gebracht wird. Die erstarrte Masse wird vermittels Schabemesser von der Walze abgenommen und in geeigneter Weise zerkleinert.

Von entscheidender Bedeutung für die Verfestigung und Formgebung des Kalksalpeters als Düngemittel war die Beobachtung, daß durch den Zusatz geringer Mengen Ammonnitrat bzw. von Stoffen, die mit Kalksalpeter unter Bildung von Ammonnitrat reagieren, der Erstarrungspunkt hochkonzentrierter Kalksalpeterlösungen um etwa 50° erhöht und die Krystallisationsverzögerung aufgehoben wird (*BASF, D. R. P.* 429 477 vom 28. Oktober 1924 und *D. R. P.* 431 765 vom 14. Februar 1925; *A. P.* 1 564 410).

Eine auf ein *spez. Gew.* von 2,06 bei 95° *konz.* Kalksalpeterlösung erstarrt durch den Zusatz von etwa 5% Ammonnitrat bereits bei 95°. Auf diese Tatsache ist ein Verfahren zur Verfestigung von Kalksalpeter durch Verspritzen aufgebaut. Dabei fällt ein körniges, unmittelbar streufähiges Produkt mit einem Gehalt von etwa 15,5% Stickstoff an, das im Gegensatz zu dem früheren schwärzlichgrauen Norgesalpeter, der nur 13% Stickstoff enthielt, eine weiße Farbe hat. Nach diesem Verfahren wird der von der *I. G.* seit dem Jahre 1925 in den Handel gebrachte Kalksalpeter in den Werken Oppau, Höchst und Merseburg in größtem Maßstabe hergestellt.

Zusätze zwecks Herabsetzung der Hygroskopizität bzw. zur Erhaltung der Streufähigkeit.

Zahlreiche Vorschläge beschäftigen sich mit der Eigenschaft des Kalksalpeters, an der Luft gierig Feuchtigkeit anzuziehen und seine Streufähigkeit dabei teilweise oder ganz einzubüßen. Man hat versucht, an Stelle von Kalksalpeter ein basisches Produkt herzustellen. Hierher gehören beispielsweise der norwegische Salpeterkalk (vgl. JURISCH, l. c. S. 337); erwähnt sei ferner das *A. P.* 888 145 vom 19. September 1908 von COLLET, der einen Zusatz von Calciumcarbonat zur Kalksalpeterlösung empfiehlt. Nach BROWNING (*E. P.* 180 180 vom 27. April 1921) soll die Hygroskopizität des Kalksalpeters auf einem geringen Gehalt an freier Säure beruhen, zu deren Beseitigung Zusätze der Carbonate oder Bicarbonate von *K, Na,* NH_4, *Mg,* der alkalischen Erden bzw. neutraler oder basischer Phosphate empfohlen werden.

Auch Zusätze wasserbindender bzw. aufsaugender und indifferenter Stoffe sind vorgeschlagen worden. COLLET (*A. P.* 888 145 vom 19. September 1908) empfiehlt gebrannten Gips, SCHREIBER und RATHKE (*D. R. P.* 203 085 vom 22. Januar 1908, erloschen) schlagen einen Zuschlag von Kieserit vor. Das *F. P.* 474 154 vom 5. September 1914 der NORSK HYDRO schützt den Zusatz von Kieselgur. Auch ein Paraffinüberzug des fertigen Produkts ist in Betracht gezogen worden (KRASE und JEW YAM YEE, l. c.).

Zusätze, die unter Umsetzung mit Kalksalpeter reagieren, sind geschützt worden im *E. P.* 5586 vom 5. März 1910 (erloschen) von MILNE, der Ammonsulfat bzw. Kaliumsulfat zugibt. *M. L. B.* haben auf Herstellung einer Mischung einer mindestens 2,5 *Mol.* H_2O enthaltenden Kalksalpeterlösung mit der äquimolekularen Menge festen Kaliumsulfats ein Patent genommen (*D. R. P.* 397 937 vom 9. März 1920). QUADE hat sich die Herstellung von Kalksalpeter-Mischdüngern mit insbesondere äquivalenten Mengen Alkaliphosphaten schützen lassen (*D. R. P.* 392 952 vom 21. Juli 1922).

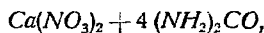
Alle Vorschläge indessen, ob sie nun reagierende oder indifferente Stoffe betreffen, oder ob die Menge der Zusätze bis zur Bildung von Mischdüngern gesteigert ist, haben sich in der Praxis nicht bewährt. Der Kalksalpeter des Handels wird heute in luftdichten sog. kaschierten Säcken verschickt, und diese Verpackungsart hat sich selbst in tropischen Gegenden als ausgezeichnet brauchbar erwiesen.

Die nachfolgende Produktionsstatistik für Norgesalpeter der NORSK HYDRO-ELEKTRISK-KVAELSTOF AKTIESELKAB bzw. Kalksalpeter der *I. G.* läßt die Bedeutung des Kalksalpeters als Düngemittel ohne weiteres erkennen.

Düngejahr vom 1. Juli bis 30. Juni	Norgesalpeterproduktion der NORSK HYDRO[1]	Kalksalpeterproduktion der *I. G.*
1913/14	73 214 *t*	–
1921/22	130 000 „	–
1922/23	156 000 „	–
1923/24	163 000 „	–
1924/25	143 000 „	3 915 *t*[2]
1925/26	190 000 „	105 000 „
1926/27	180 000 „	248 000 „
1927/28	180 000 „	407 000 „

[1] Aus „Handbuch der internationalen Stickstoff- und Superphosphat-Industrie 1928". [2] Produktionsbeginn.

Verwendung. Viele Verfahren bezwecken die Verarbeitung von Calciumnitrat auf andere Salze. Die Mehrzahl der hierfür gemachten Vorschläge (sie betreffen in der Hauptsache Umsetzungen von Calciumnitrat zu Alkalinitraten) ist heute nur noch von historischem Interesse. Von Bedeutung für die Praxis ist das Doppelsalz Kalksalpeter-Harnstoff,



$$Ca(NO_3)_2 + 4\,(NH_2)_2CO,$$

dessen Herstellung sich die *BASF* schützen ließ (*D. R. P.* 295 548 vom 28. April 1915).

Anderweitige Verwendungszwecke. Außer der überragenden Verwendung, die Kalksalpeter als Düngemittel gefunden hat, wird er zur Umsetzung von Blei- und Chromsalzen, zwecks Herstellung von Blei- und Chromnitrat, als Zusatz zu Glasurmassen sowie in beschränktem Umfange als Trockenmittel gebraucht. Eine weitere Anwendung betrifft die Erzeugung nitroser Gase mittels Calciumnitrats beim Bleikammer-Schwefelsäureverfahren (*D. R. P.* 312 024). *Carl Eyer.*

Calciumnitrid, Ca_3N_2, bildet sich in der Hitze aus den Elementen. Wird es bei 600–800° mit Wasserstoff behandelt, so tritt folgendes Gleichgewicht ein (vgl. HABER und VAN OORDT, *Ztschr. anorgan. Chem.* **44**, 341 [1904]):



$$Ca_3N_2 + 3\,H_2 \rightleftarrows 3\,CaH_2 + N_2;\quad Ca_3N_2 + 6\,H_2 \rightleftarrows 3\,CaH_2 + 2\,NH_3.$$

Calciumnitrid bildet hellbraune Krystalle, die bei 1200° schmelzen. Technisch wird es in nur sehr geringem Maße bei der Trennung von Argon und Stickstoff erhalten.

Calciumoxyd, gebrannter Kalk, *CaO*, wird im Laboratorium und in der Technik ausschließlich durch Glühen von Calciumcarbonat hergestellt. Die Dissoziation des Calciumcarbonats ist ausschließlich von der Temperatur abhängig; der Dissoziationsdruck *P* beträgt (nach RIESENFELD s. S. 38) nach LE CHATELIER (*Compt rend. Acad. Sciences* **102**, 1886) bei

$t^0 = 547$	610	625	740	745	810	812	865
$P = 27$	46	56	255	289	678	753	1333 *mm Hg*.

Man kann also Calciumcarbonat ohne merkliche Zersetzung bis 500° erhitzen, und in geschlossenen Gefäßen kann die Zersetzung nicht zu Ende geführt werden. In der Technik wird daher zur Verminderung des Partialdruckes für starke Zugluft gesorgt. Über die technische Herstellung s. Mörtel sowie die neuere Arbeit von G. F. HÜTTIG: Der Prozeß des Kalkbrennens (*Ztschr. angew. Chem.* **41**, 1034 [1928]).

Gegenwart von Alkalicarbonaten setzt nach LEBEAU (*Compt. rend. Acad. Sciences* **138**, 1496 [1904]) die CO_2-Dissoziation wesentlich herab, da bei hoher Temperatur Doppelsalzbildung einzutreten scheint. Die Zersetzung dieser Gemische wird erst oberhalb 1000° vollständig.

Das durch Brennen hergestellte amorphe CaO ist von rein weißer Farbe. Im Knallgasgebläse oder im elektrischen Lichtbogen schmilzt es bei 2576°, bereits bei Weißglut blendend weißes Licht (DRUMMONDsches Kalklicht) ausstrahlend. Mit Wasser vereinigt sich Calciumoxyd zu Ätzkalk; geschmolzenes Oxyd reagiert jedoch träger als amorphes CaO. Völlig wasserfreies Oxyd wird in der Kälte von Cl_2, H_2S, CO_2, SO_2 oder NO_2 nicht angegriffen; auch HCl ist fast wirkungslos.

Calciumoxyd wird in der Technik auch unter dem Namen gebrannter Kalk, Garkalk, Kalkerde gehandelt. Die häufig angewendete Bezeichnung Ätzkalk für CaO, die sich oft in der Praxis findet, ist zu verwerfen, da ätzende Eigenschaften allein durch die OH-Gruppen bedingt sind und bei den Barium- und Alkaliverbindungen ebenfalls nur die Hydroxyde als Ätzverbindungen bezeichnet werden.

Calciumoxyd wird für die Mörtel- und Zementindustrie in größtem Maße hergestellt. In weitem Umfange dient es in der Metallurgie als basischer Zuschlag, so bei dem THOMAS-Verfahren, dem basischen SIEMENS-MARTIN-Verfahren, als Bindemittel bei der Agglomerierung bzw. Sinterung von Erzen, als Zuschlag bei der Quecksilbergewinnung, bei der Abröstung von Chromeisenstein, zur Auskleidung metallurgischer Öfen. Man braucht es ferner als Düngemittel. In geringerem Maße wird es zur Enthärtung von Wasser (Carbonathärte), zur Gastrocknung, Zusatz zu Spezialgläsern, als Vulkanisationsbeschleuniger, zu Kitten und als Zusatz für blaue Buntfeuersätze verwendet.

Calciumsuperoxyd, CaO_2. Im Gegensatz zu Bariumoxyd wird CaO beim Glühen im Sauerstoffstrom nicht oxydiert. R. MERGULIER (*Ö. P. a.* 939; *Chem.-Ztg. Repert.* **1909**, 53) will Calciumsuperoxyd jedoch aus CaO und Ozon glatt darstellen. Nach CONROY (*Journ. chem. Soc. London* **11**, 808 [1873]) erhält man die Verbindung durch Fällen von Kalkwasser mit Wasserstoff- oder Natriumsuperoxyd. Hierbei entsteht das Hydrat $CaO_2 \cdot 8\,H_2O$. Durch Erhitzen auf 130° wird dieses wasserfrei; bei Rotglut zersetzt es sich in Calciumoxyd und Sauerstoff.

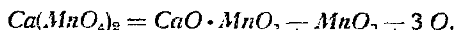
Nach JAUBERT (*D. R. P.* 128 617 und 132 706) kann Calciumsuperoxyd technisch leicht durch Pressen von trockenem Calciumhydroxyd mit Na_2O_2 und Behandeln des Preßgutes mit Eiswasser erhalten werden. Nach den Angaben von FOREGGER und PHILIPP (*Chem. Ztrlbl.* **1906** I, 1598; II, 202) enthielten Calciumsuperoxydpräparate, die für hygienische und kosmetische Zwecke Verwendung finden, 60% CaO_2 mit 13,5% aktivem O und 80% CaO_2 mit 17,8% aktivem O.

Calciumperborat, $Ca(BO_3)_2$, wird hergestellt durch Umsetzung von Calciumchloridlösung mit Natriumperborat bei Gegenwart einer zur vollkommenen Lösung nur unzureichenden Menge Wasser und fällt als amorphes Pulver aus (*D. R. P.* 248 683, 266 517; *A. P.* 999 497). Nach *D. R. P.* 237 096 löst man die berechnete Menge Calciumchlorid in 3%igem Wasserstoffsuperoxyd und vollzieht die Umsetzung mit Natriumperborat. Die Verbindung findet Verwendung als Bleichmittel und in der Dermatologie. Sie war der wirksame Bestandteil des Wundstreumittels Leukozon.

Calciumpermanganat, $Ca(MnO_4)_2$, $5\,H_2O$. D 2,4. Es ist im Gegensatz zu Kaliumpermanganat äußerst hygroskopisch und bildet wässerige Lösungen bis zum *spez. Gew.* 1,8. Es entwickelt bei 140° Sauerstoff, schmilzt nicht unzersetzt und ist nicht wasserfrei darstellbar. Die Bildung des Manganates durch Glühen von Kalk mit Braunstein (*Chem. News* **20**, 240, 263) wird bestritten (*Compt. rend. Acad. Sciences* **138**, 500 [1904]). Technisch stellt man das Salz jedenfalls nicht auf diese Weise her, sondern nach *D. R. P.* 145 368 (*Griesheim*) durch elektrolytische Oxydation eines Gemisches von Alkalimanganat und Chlorcalcium unter Benutzung eines Diaphragmas.

Der *Verein* soll Calciumpermanganat auch durch Umsetzung von Kaliumpermanganat mit Calciumchlorid herstellen.

Bei Oxydationen liefert Calciumpermanganat in Wasser unlösliches Calciummanganit



$$Ca(MnO_4)_2 = CaO \cdot MnO_2 + MnO_2 + 3\,O,$$

wird daher zur Reinigung von Trinkwasser empfohlen und findet weiter Verwendung als Oxydationsmittel zur Herstellung von Kattundrucken und zur Oxydation organischer Körper (F. ULLMANN und J. B. UZBACHIAN, *B.* **36**, 1797 [1903]).

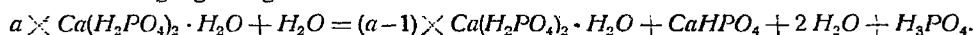
Calciumphosphate. Neben basischen Calciumphosphaten kann die o-Phosphorsäure infolge ihrer Tribasizität drei verschiedene Calciumsalze bilden, nämlich das Calciumdihydrophosphat (oder Monocalciumphosphat), $Ca(H_2PO_4)_2$, Dicalciumhydrophosphat (oder Dicalciumphosphat), $CaHPO_4$, Tricalciumphosphat, $Ca_3(PO_4)$.

Über ihre Beziehungen zueinander im Hinblick auf die Dissoziationstheorie und ihre Gleichgewichtsverhältnisse vgl. RINDELL (Dissertation, Helsingfors 1899), STOKLASA (Landw. Versuchsstationen **38**, 197, 401; **42**, 439; **45**, 161) und JOLY und SOREL (*Compt. rend. Acad. Sciences* **97**, 1480, 118, 738). Die Löslichkeit der Salze nimmt vom Mono- zum Di- und Tricalciumphosphat stark ab; weiter sind sämtliche Salze hydrolytisch in beträchtlichem Maße gespalten.

a) Calciumdihydrophosphat, $Ca(H_2PO_4)_2$. Das primäre Salz wird erhalten durch Mischung 2er *Mol.* Phosphorsäure mit 1 *Mol.* Ätzkalk, ferner durch Eindampfen einer stark sauren Lösung der anderen Calciumphosphate (HAUSDORFER, Ztschr. f. Krystallographie **4**, 265). Es krystallisiert mit 1 *Mol.* H_2O, ist aber auch wasserfrei bekannt. Das wasserfreie Salz krystallisiert in langen glänzenden Prismen, die an der Luft jedoch bald Wasser anziehen und in das Monohydrat übergehen. In wässeriger Lösung reagiert das Salz stark sauer und neigt zur Abspaltung freier H_3PO_4. Beim Erhitzen gibt es zunächst Wasser, dann bei 130—200^0 freie Phosphorsäure ab und geht schließlich in ein Gemisch von $Ca_2P_2O_7$ und $Ca(PO_3)_2$ über. Das Salz löst sich völlig in 100 Tl. Wasser; wird es aber mit nur 10—40 Tl. Wasser behandelt, so scheidet sich zunächst $CaHPO_4$ aus, welches erst nach längerer Zeit in Lösung geht. STOKLASA (*Ztschr. anorgan. Chem.* **1**, 309 [1892]) findet folgendes:

Verhältnis $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$: Lösungswasser	1 : 1	1 : 50	1 : 100	1 : 200
Von der Gesamtmenge des in Lösung befindlichen Salzes werden nicht gespalten	$^3/_4$	$^{15}/_{16}$	$^{63}/_{64}$	$^{1023}/_{1024}$

Diese Zerlegung erfolgt mit kaltem Wasser nach der Formel:



$$a \times Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + H_2O = (a-1) \times Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + CaHPO_4 + 2\,H_2O + H_3PO_4.$$

Der Faktor a ist je nach der Wassermenge = 4, 16, 64, 1024.

Calciumdihydrophosphat ist der Hauptbestandteil des Superphosphatdüngers (s. unter Düngemittel).

b) Dicalciumhydrophosphat, $CaHPO_4$, findet sich in der Natur als Brushit mit 2 *Mol.* H_2O in Form von Krystallen im Guano, mit 1,5 *Mol.* H_2O als Metabrushit. Die Konkretionen in den Harnwegen des Hausens und Störs, die Belugensteine, besitzen gleichfalls die Zusammensetzung $CaHPO_4 \cdot 2\,H_2O$. Das Salz kann durch Fällen einer mit Essigsäure angesäuerten Calciumchloridlösung mit Dinatriumphosphat, Na_2HPO_4, oder durch Zersetzung des primären Salzes mit Wasser nach DEBRAY (*Ann. Chim.* **61**, 436) bei 100^0 hergestellt werden. Nach *D. R. P.* 119 327 von R. E. GHISLAIN, Mons, werden natürliche, carbonatreiche Phosphate in Salzsäure gelöst; zu der filtrierten Lösung, die wesentlich Chlorcalcium, Monocalciumphosphat und Phosphorsäure enthält, wird so viel von dem gleichen Phosphat zugesetzt, daß die Phosphorsäure und das primäre Calciumsalz nahezu vollständig in $CaHPO_4$ verwandelt werden, und die Lösung schließlich mit Calciumhydroxyd neutralisiert. Nach *D. R. P.* 357 763 und 379 835 gibt man zweckmäßig gleichzeitig $MgCl_2$ hinzu, wobei die Lösung eine mindestens der Hälfte der vorhandenen Metalle äquivalente Menge Chlorionen enthalten muß, worauf sich das Dicalciumphosphat sofort in

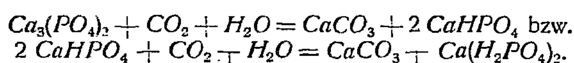
großer Reinheit vollständig ausscheidet. Weitere Angaben über die technische Herstellung aus Phosphoriten s. *Chem.-Ztg.* **49**, 789 [1925], ferner Düngemittel. Über die Gewinnung aus Knochen mittels schwefliger Säure s. Gelatine und Leim.

Je nach den Versuchsbedingungen entsteht entweder das wasserfreie Salz oder das Hydrat mit 2 oder mit 1,5 *Mol.* H_2O, ersteres bei der Zersetzung des primären Salzes, das Dihydrat durch Fällung aus Dinatriumphosphatlösung oder bei vorsichtiger Neutralisation von Phosphorsäure mit Kalkwasser. Das Krystallwasser wird auch oberhalb 100° nur langsam abgegeben. Das Salz ist in Wasser nur wenig löslich (BUSCH, *Chem. Ztrlbl.* **1907**, 691):

	Temperatur 30°	50°	68°	100,1°	
$g\ CaO/l$	0,0414	0,0667	0,0985	0,1046	für $CaHPO_4$
$g\ P_2O_5/l$	0,0866	0,1630	0,2234	0,2461	
$g\ CaO/l$	0,0954	0,2617	0,3409	0,3109	für $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$
$g\ P_2O_5/l$	0,2066	0,6182	0,8245	0,7591	

Das technische Dicalciumphosphat, Präcipitat genannt, wird in großen Mengen für Düngezwecke benutzt. Es enthält 41% P_2O_5 bzw. 40% citratlösliche Phosphorsäure. Daneben dient es auch in der Nährmittelindustrie als Zusatz zu Backpulvern, Nährzwiebacken, als Viehfutterbeigabe (Futterkalk) und ist ein Bestandteil des Cerebos-Salzes.

c) Tricalciumphosphat, tertiäres Calciumphosphat $Ca_3(PO_4)_2$, bildet einen Bestandteil der Knochen und kommt in der Natur (Florida, Algier, Tunis, Südseeinseln u. s. w.) als Phosphorit vor (ausführliche Beschreibung der Lagerstätten s. Düngemittel), ferner mit Fluorcalcium zusammen als Apatit, $3\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2[Cl_2]$. Es entsteht beim Versetzen einer neutralen Calciumchloridlösung mit tertiärem Alkaliphosphat oder mit Na_2HPO_4 und Ammoniak als ein amorpher gallertartiger Niederschlag mit wechselnden Mengen Wasser. Umwandlungen in krystalline Struktur sind nie beobachtet worden. Über die Löslichkeit von $Ca_3(PO_4)_2$ in Wasser (etwa 0,75 : 1 000 000) schwanken die Angaben; Alkalisalze und CO_2 erhöhen die Aufnahmefähigkeit des Wassers für Calciumphosphat. Nach *D. R. P.* 72171 [1892] von SEYBOLD und HEEDER soll sich Tricalciumphosphat mit Wasserdampf und Kohlensäure bei erhöhter Temperatur zersetzen nach den Gleichungen:



$$Ca_3(PO_4)_2 + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + 2\,CaHPO_4 \text{ bzw.}$$
$$2\,CaHPO_4 + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + Ca(H_2PO_4)_2.$$

Über andere Vorschläge zur Überführung von Tricalciumphosphat in Monocalciumphosphat u. s. w. s. Düngemittel. Die natürlichen Phosphorite bilden das Ausgangsmaterial für die Herstellung von Superphosphat (s. Düngemittel), Phosphor und Phosphorsäure (s. d.). Weitere Verwendung findet Tricalciumphosphat bei der Herstellung von Plessysgrün, als Substrat für Farblacke, für Muffelfarben, als Glastrübungsmittel, als Farbunterlage, bei der Fabrikation des Knochenporzellans und für Nährmittelpräparate.

d) Basisches Calciumphosphat, $Ca_3(PO_4)_2 + CaO$, wichtig als ein Bestandteil der Thomasschlacke, s. Eisen.

e) Bekannt sind ferner Pyrophosphat $Ca_2P_2O_7$, das Metaphosphat $Ca(PO_3)_2$ und verschiedene Verbindungen von wechselndem Verhältnis zwischen CaO und P_2O_5, sämtliche jedoch ohne technische Bedeutung.

Calciumphosphid s. Phosphorcalcium unter Phosphor.

Calciumplumbat s. Bleiverbindungen, Bd. **II**, 524.

Calciumrhodanid s. Cyanverbindungen.

Calciumsalze organischer Säuren s. bei diesen.

Calciumsilicate finden sich weit verbreitet in der Natur, meist jedoch nicht rein, sondern als Doppelsilicate mit Kalium- und Aluminiumsilicaten.

a) Tricalciumsilicat, $3\,CaO \cdot SiO_2$, ist als Verbindung noch nicht sicher festgestellt worden und wahrscheinlich nur innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalles beständig; es kann jedoch auch als eine feste Lösung von CaO in Dicalciumsilicat aufgefaßt werden. Es soll im Zement enthalten sein, s. Mörtel.

b) Dicalciumsilicat, Orthocalciumsilicat, $2\,CaO \cdot SiO_2$, kommt in der Natur nicht vor, ist jedoch durch Zusammenschmelzen von 65% CaO und 35% SiO_2 hergestellt worden. Es ist von besonderem technischen Interesse, da es infolge seiner hydraulischen Eigenschaften nach Anrühren mit Wasser erhärtet. Es ist neben Calciumaluminat, $CaO \cdot Al_2O_3$, ein Hauptbestandteil des Zementes. Enthalten Hochofenschlacken größere Mengen Dicalciumsilicat, so können sie als Ausgangsmaterial für Eisenportlandzement dienen. Sehr störend wirkt sich die Anwesenheit von Dicalciumsilicat im Weißkalk aus, indem sie das „Treiben" des Mörtels hervorruft. Es entsteht, wenn der verwendete Kalkstein größere Mengen Kieselsäure enthält und die Brenntemperatur Silicatbildung ermöglicht hat.

c) Monocalciumsilicat, Calciummetasilicat, $CaO \cdot SiO_2$, findet sich in der Natur als monoklin krystallisierender Wollastonit vom *Schmelzp.* 1250°. Er kann erzeugt werden durch Zusammenschmelzen von Calciumoxyd, Calciumchlorid und Kieselsäure, ist mit dem natürlichen jedoch nicht identisch, sondern nach DOELTER eine allotrope Modifikation, die pseudo-hexagonal krystallisiert. Durch Umsetzung von Alkalisilicaten mit Calciumsalzen in Lösung sind Calciumsilicate allgemein nicht zu erhalten, da zum Teil schwer lösliche Alkalicalciumdoppelsilicate entstehen. JORDIS und KANTER (*Ztschr. anorgan. Chem.* **35**, 187 [1903]) erhielten Calciummetasilicat bei anhaltendem Kochen von Kalkwasser mit Kieselsäure, falls letztere mehr als 23% H_2O (H_2SiO_3) enthält. Künstlicher pseudo-hexagonal krystallisierender Wollastonit ist ein Bestandteil der Schlacken und Gläser.

Calciumsilicate bilden wesentliche Bestandteile des Glases, der Tonwarenglasuren, Emaille (Bd. II, 543), der Schlacken und des erhärteten Portland- und Eisenportlandzementes.

Calciumsilicid s. Silicide.

Calciumsulfat ist in der Natur weit verbreitet und findet sich in fester Form wasserfrei als Anhydrit — Anhydritablagerungen und -Schnüre (Jahresringe) der Salzlager —, meist jedoch als Gips, Selenit, Marienglas, Fraueneis, Montmartrit oder in Varietäten als Alabaster, Fasergips, Schneegips, Marienglas, gefärbt als Gipsstein, mit 2 *Mol.* Krystallwasser, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Gelöst ist Calciumsulfat ein Salzbestandteil vieler Quellen und der Meere; so enthalten 100 Tl. Salzmasse aus

dem Atlantischen Ozean	4,60	dem Mittelmeer	2,76
der Nordsee	4,70	„ Schwarzen Meer	0,60 Tl. $CaSO_4$.
„ Ostsee	0,13		

Als Begleitmineral findet Gips sich vereinzelt in der Mineralsubstanz der Braun- und Steinkohlen und bewirkt bei deren Verfeuerung starken Verschleiß des Rostes, ferner in der Caliche von Chile und Peru, als Doppelsalz mit Natriumsulfat als Glauberit, $Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$, und als Polyhalit, $2\,CaSO_4 \cdot MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 2\,H_2O$, in den Kalisalzlagern. Gips krystallisiert monoklin, besitzt eine Dichte von 2,31—2,33 und die Härte 2. Er läßt sich sehr vollkommen spalten (Anwendung in der Mikroskopie). In Wasser löst er sich nur sehr wenig; nach G. A. HULLET und E. T. ALLEN (*Journ. Amer. chem. Soc.* **24**, 667 [1902]) ist seine Löslichkeit folgende:

In 100 *g* Lösung sind vorhanden bei:

0°	0,1759 *g*	30°	0,2091 *g*	45°	0,2100 *g*
10°	0,1926 „	35°	0,2105 „	50°	0,2083 „
18°	0,2016 „	40°	0,2108 „	60°	0.1996 „
25°	0,2085 „				

Das Maximum der Löslichkeit liegt bei 37—38°. J. H. VAN'T HOFF (*Ztschr. physikal. Chem.* **45**, 292 [1903]).

Gips neigt zur Bildung übersättigter Lösungen; ebenso ist seine Korngröße von wesentlichem Einfluß auf die Löslichkeit. Vermindert wird diese durch die Gegenwart von Sulfaten, z. B. des Kaliums und Magnesiums, sowie von Calciumsalzen; Natrium- und Ammonsulfat zeigen dagegen nur sehr geringen Einfluß. Wesentlich erhöht wird die Löslichkeit durch NO_3- und *Cl*-Ionen (s. CAMERON, *Journ. phys. Chem.* 5, 556 [1902]). In Säuren ist Calciumsulfat löslicher als in Wasser.

Calciumsulfat ist mit 2 *Mol.* Wasser (Gips), $^1/_2$ *Mol.* Wasser (Stuckgips) und wasserfrei bekannt. Die Umwandlungstemperaturen des Gipses in Halbhydrat und Anhydrit liegen nach den Untersuchungen von VAN'T HOFF und seinen Mitarbeitern (*Ztschr. physikal. Chem.* 45, 288 [1903]; vgl. die Bildungsverhältnisse ozeanischer Salzlager von PRECHT und COHEN, Leipzig 1912)

1. in natürlichen Anhydrit bei 63,5° und 175 *mm Hg*, bei Anwesenheit von Chlornatrium bei 36°;
2. in löslichen Anhydrit bei 93° und 588 *mm Hg*, bei Anwesenheit von Chlornatrium bei 62°;
3. in das Halbhydrat bei 107° und 971 *mm Hg*, bei Atmosphärendruck (*Kp*) 101,5°, bei Anwesenheit von Chlornatrium bei 76°, bei Anwesenheit von Magnesium bei 11°.

Entwässert man Gips vorsichtig, so gelangt man zunächst zum Halbhydrat $CaSO_4 \cdot {}^1/_2 H_2O$, dem wesentlichen Bestandteil des Stuckgipses, bei weiterer Wasserentziehung zu wasserfreiem Sulfat, dessen Eigenschaften je nach der angewandten Temperatur verschieden sind. So verhält sich das bis gegen 300° erzeugte Produkt ähnlich dem Stuckgips; beim Erhitzen auf etwa 500—600° entsteht totgebrannter Gips, der mit Wasser nicht erhärtet; bei stärkerem Glühen wird Estrichgips erhalten. Beim Entwässern zerfällt der Gips zu einem weißen Pulver oder wandelt sich in eine leicht zerreibliche Masse um. Die Entwässerung beginnt bereits unterhalb 100°. Indessen sind die physikalischen Eigenschaften, z. B. das *spez. Gew.* und namentlich die Löslichkeit in Wasser des entstehenden Anhydrits wesentlich abhängig von der Erhitzungstemperatur. Der bei niedrigerer Temperatur erhaltene Anhydrit ist leichter löslich als der hocherhitzte, der mehr dem natürlichen Anhydrit gleicht.

$CaSO_4 \cdot 2 H_2O$ kann aus Kalkmilch und verdünnter Schwefelsäure hergestellt werden und entsteht ferner infolge seiner Schwerlöslichkeit bei der Ausfällung aller löslichen Kalksalze mit Sulfatlösungen. Technische Bedeutung besitzen diese Verfahren nicht, da Gips in großer Reinheit ausreichend zur Verfügung steht.

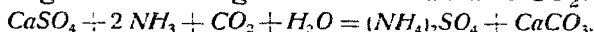
$CaSO_4 \cdot {}^1/_2 H_2O$ entsteht durch Erhitzen des Dihydrates auf 140—160°, wobei das Pulver deutlich krystalline Struktur aufweist, ferner in völliger Reinheit nach VAN'T HOFF und ARMSTRONG (Sitzungsber. Pr. Akad. Wiss. **1900**, 559) bei 18stündigem Erwärmen von $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$ (20 *g*) mit 50 cm^3 Salpetersäure (*D* 1,40).

Wasserfreies Calciumsulfat, Anhydrit, erhält man durch Erhitzen des Di- oder Halbhydrates auf 200—230°. Dieser Anhydrit nimmt nach längerer Zeit sein Krystallwasser wieder vollständig auf. Bei höherer Temperatur hergestellter Anhydrit verbindet sich nur noch teilweise mit Wasser; bei etwa 600° ist $CaSO_4$ totgebrannt und nicht mehr hydratisierbar, für die Technik daher wertlos (Gipsbrennen s. unter Mörtel).

Anwendung. Da Gips in gewaltigen Lagern vorkommt, so hat es nicht an Versuchen gefehlt, ihn nutzbar zu machen. Auf die Verfahren, ihn in *CaO* überzuführen, soll nicht eingegangen werden; denn sie haben keinerlei technisches Interesse. Wichtig dagegen sind die Verfahren, um seinen Schwefel, sei es als solchen oder in Form von SO_2 bzw. als Schwefelsäure, nutzbar zu machen. Über die Gewinnung von Schwefel aus Gips s. Schwefel sowie Calciumsulfid, S. 58.

Schwefeldioxyd bzw. Schwefelsäure wird in großem Maßstabe von der *I. G.* in Leverkusen aus Gips hergestellt, indem man ihn mit Sand und weiteren Zuschlägen mischt und in Drehtrommeln zum Sintern erhitzt, wobei eine völlige Abspaltung des Schwefels als SO_2 eintritt und ein Rückstand anfällt, der Zement

völlig gleichwertig ist (s. Schwefelsäure sowie *Chem. Ztrlbl.* **1928**. I, 2241). Ferner verbraucht die *I. G.* große Mengen Gips zur Herstellung ihres Ammonsulfates (s. Bd. I, 452) unter gleichzeitiger Verwendung von Ammoniak und CO_2:



$$CaSO_4 + 2\,NH_3 + CO_2 + H_2O = (NH_4)_2SO_4 + CaCO_3.$$

Außer für die Herstellung von Mörtel dient Gips ferner zur Herstellung von Erdfarben. Hierzu wird ausnahmslos der fein gemahlene natürliche Gipsstein verwendet. Anhydrit kommt nie als Substrat oder Verdünnungsmittel für Farben zur Anwendung (s. Erdfarben, Farblacke). Weiter braucht man Gips für flammenschützende Anstrichmittel, als Füllmittel für Kautschukwaren, für Kitte und Papier.

Er bildet einen wesentlichen Bestandteil des Superphosphates, wird allein als Düngemittel jedoch kaum noch angewendet, da die anderen Kalkdünger ihm überlegen sind. Ferner wird Gips für künstliche Mineralbäder, nach NEUENDORF (*D. R. P.* 127 846) als Träger für Kontaktmassen und als Bindemittel bei der Fabrikation von Kunststeinen verwendet.

Calciumsulfhydrat und ***Calciumsulfid.***

a) Calciumsulfhydrat, Calciumhydrosulfid, $Ca(SH)_2 \cdot H_2O$, das saure Salz des Schwefelwasserstoffs, erhält man durch Sättigen von Kalkwasser, Kalkbrei oder einer Aufschlämmung von CaS in Wasser mit H_2S. Überschüssiges $Ca(OH)_2$ bleibt ungelöst, wenn die Lösung einen Gehalt von 70 *g* $Ca(SH)_2$ in 1 *l* erreicht hat; stärker konzentrierte Lösungen lassen sich jedoch bei Anwendung von Zuckerkalk, CaS oder starker Kühlung erzielen. Zur Darstellung von krystallisiertem $Ca(SH)_2$ nach DIVERS und SHIMIDZU (*Journ. chem. Soc. London* **45**, 270 [1884]) preßt man durch ein Gemisch von 4 Tl. Wasser und 1 Tl. CaO getrockneten H_2S, wobei starke Erwärmung erfolgt; dann fügt man neues CaO zu, leitet abermals H_2S ein und setzt dies fort, solange noch CaO durch H_2S gelöst wird; dann dekantiert man ab und läßt die Lösung in einer Kältemischung auskrystallisieren. Kohlensäurehaltige Luft ist während des Prozesses sorgfältig auszuschließen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden dekantiert oder zentrifugiert. Calciumsulfhydrat bildet farblose Prismen mit 6 *Mol.* H_2O und ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Beim Erhitzen schmilzt es zunächst im Krystallwasser; dann entweicht Schwefelwasserstoff, und es hinterbleibt Monosulfid.

Das *spez. Gew.* der Lösungen beträgt nach obigen Autoren:

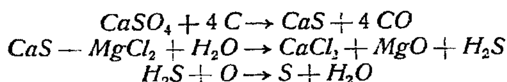
% $Ca(SH)_2$	% $Ca(SH)_2 \cdot 6\,H_2O$	*d*
32	64	1,255
37,5	75	1,310

Die Lösungen sind farblos und nicht dickflüssiger als andere Salzlösungen. Beim Erwärmen lösen sie Schwefel unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Polysulfidbildung; beim Kochen zerfällt die Lösung in $Ca(OH)_2$ und H_2S. Über die technische Bedeutung der Einwirkung von CO_2 auf $Ca(SH)_2$ s. BERL und RITTENER, *Ztschr. angew. Chem* **20**, 1637 [1907] und Schwefel.

Früher hatte das Sulfhydrat ebenso wie das Calciumsulfid erhöhte Bedeutung, da es in den LEBLANC-Sodarückständen enthalten ist und daraus auch jetzt noch, z. B. vom *Verein* (*Chem.-Ztg.* **38**, 256 [1914]), gewonnen wird. Da dieser Prozeß bis auf einige kleine Betriebe (z. B. Heinrichshall bei Köstritz) in Deutschland verschwunden ist, haben auch das Calciumsulfid und -sulfhydrat an Wichtigkeit eingebüßt. Über ihre frühere Weiterverarbeitung (SCHAFFNER-, MOND- und SCHAFFNER-HELLWIG-Prozeß) s. Natriumverbindungen und Schwefel.

Calciumsulfhydrat wurde weiter, wie Natriumsulfhydrat, jedoch in nur geringem Maße, in der Textilindustrie zum Denitrieren von Kunstseide benutzt. Es dient als Anschärfmittel beim Äschern der Häute in der Gerberei. Bei der Gasreinigung fällt es als Zwischenprodukt an, das darauf zur Absorption des in den Gasen enthaltenen Schwefelkohlenstoffs gemäß der Gleichung $Ca(SH)_2 + CS_2 \rightarrow CaCS_3 + H_2S$ verwendet wird.

b) Calciumsulfid, *CaS*, Kalkschwefelleber, bildet sich durch Glühen von Calciumoxyd mit $^1/_2$ *Gew.-Tl.* Schwefel im geschlossenen Tiegel und besteht aus etwa 3 Tl. *CaS* neben 1 Tl. $CaSO_4$. Die technisch einfachste Darstellung beruht auf der Reduktion von Calciumsulfat mit Kohle, seltener feuchtem Wasserstoff oder Kohlenoxyd. In reinem Zustande ein weißes, amorphes Pulver, enthält es, aus Kalkstein oder Gips hergestellt, deren Verunreinigungen und besitzt dann gelblichweiße bis rötlichweiße Färbungen. Das technische Produkt zeigt Phosphorescenz wie *BaS* und führt den Namen CANTONS Phosphor. Über Phosphorescenz und Verwendung als Leuchtfarbe s. d. Calciumsulfid bildete ein Zwischenprodukt bei der Herstellung von Schwefel aus Gips. Nach den Gleichungen



$$CaSO_4 + 4\,C \rightarrow CaS + 4\,CO$$
$$CaS + MgCl_2 + H_2O \rightarrow CaCl_2 + MgO + H_2S$$
$$H_2S + O \rightarrow S + H_2O$$

stellte man zunächst Schwefelwasserstoff her, der dann im CLAUS-Ofen zu Schwefel verbrannt wurde. In der Kosmetik wird Calciumsulfid als Enthaarungsmittel (s. Kosmetische Präparate), in der Gerberei (s. d.) zum Äschern der Häute verwendet. Schwefelkalkbrühe, hergestellt durch Kochen von Kalkmilch mit Schwefel, enthält als Hauptbestandteil CaS_4 und dient zur Schädlingsbekämpfung (s. d.). Ihre Wirkungsweise ist auf ihre Ätzwirkung und ihre Zersetzlichkeit unter Abscheidung von Schwefel zurückzuführen.

Calciumsulfit, $CaSO_3 \cdot 2\,H_2O$, entsteht durch Behandeln von Kalkmilch oder Kalkstein, der mit Wasser berieselt wird, mit schwefliger Säure. Es fällt ferner seiner Schwerlöslichkeit wegen beim Vermischen der Lösungen von $CaCl_2$ und Na_2SO_3 aus. Es krystallisiert nach MUSPRATT (*A.* **106**, 328) mit 2 *Mol.* H_2O, die bei 150° entweichen. An der Luft wird es leicht oxydiert; beim Glühen unter Luftabschluß zersetzt es sich zu $CaSO_4$ und *CaS*. Seine Löslichkeit beträgt nach WEISBERG 0,043 *g* in 1 *l* bei 18° (*Journ. prakt. Chem.* **4**, 119 [1871]); in wässeriger schwefliger Säure dagegen ist es unter Bisulfitbildung sehr leicht löslich.

Calciumsulfit findet in nur sehr geringem Maße technische Verwendung zur Herstellung von Calciumthiosulfat und für medizinische Schwefelbäder.

Technisch sehr wichtig ist das saure Salz $Ca(HSO_3)_2$ für die Herstellung von Holzzellstoff, dessen Gewinnung in Form von Lösungen unter Holzzellstoff beschrieben ist.

Calciumwolframat, $CaWO_4$, wolframsaures Calcium, kommt in der Natur mit 64% *W*-Gehalt in Zinnwald, im Harz, Cornwall, Traversella, als tetragonal bipyramidal krystallisierender Scheelit von grauweißer bis bräunlicher Farbe vor (s. Wolfram). Es kann hergestellt werden durch Ausfällen einer Lösung von Natriumwolframat mit Chlorcalciumlauge. Es wird von 500 Tl. Wasser von 15° gelöst.

Verwendung findet Calciumwolframat als Zwischenprodukt bei der Gewinnung von Wolframsäure, als Mineralfarbe, für Leuchtfarbenkompositionen, in der Röntgentechnik zur Fabrikation von Fluorescenzschirmen (*A. P.* 1 532 783 der KODAK COMP.) und für Verstärkerschirme (*Chem.-Ztg.* **49**, 493 [1925]) bei röntgenphotographischen Aufnahmen.

Analytisches. Die wichtigsten Verbindungen des Calciums, insonderheit das Carbonat, Sulfat und Phosphat, bilden den Inhalt von Spezialkapiteln über Mörtel bzw. Düngemittel. Dort sind auch die technischen Analysen dieser Produkte besprochen.

Die verbreitetste und beste Methode, das Calcium aus seinen Lösungen zu fällen, ist die mit Ammonoxalat. Man versetzt die zu untersuchende Lösung mit Ammoniak, ev. mit Salmiak und mit oxalsaurem Ammoniak und läßt 12^h in der Wärme stehen. Den abfiltrierten Niederschlag glüht man und wägt am besten als Oxyd. Hat man Salmiak beim Fällen zugesetzt, so bleibt Magnesiumoxalat in Lösung; immerhin gehen geringe Mengen in den Niederschlag, den man daher in Salzsäure lösen muß, worauf man nochmals in der beschriebenen Weise fällt. Da Oxalsäure in schwefelsaurer Lösung leicht titrimetrisch zu bestimmen ist, so kann man den Calciumoxalatniederschlag vom Filter spritzen bzw. mit dem Filter in Wasser suspendieren, mit Schwefelsäure ansäuern und dann mit Permanganat titrieren.

Für die Kohlensäurebestimmung und speziellere Angaben sei auf die einschlägigen Handbücher über analytische Chemie, insbesondere auf *Lunge-Berl*, TREADWELL und BÖTTGER, verwiesen.

Wirtschaftliches. Nach der Statistik des deutschen Kalkbundes beträgt der Absatz an Kalkerzeugnissen:

Ein- und Ausfuhr in 1000 *t*.

	Erzeugnis	Jahr								
		1913	1920	1921	1922	1923	1924	1925	1926	1927
Einfuhr	Kalk, natürlicher, kohlensaurer; Dolomit, roh (ungebrannt)	647	113	107	200	245	231	616	489	921
Einfuhr	Kalk, gebrannter, in Stücken; Dolomit, gebrannt	671	46	37	60	11	14	46	46	85
Einfuhr	Gemahlener Kalk, ungebrannt	9	5	2	0,5	–	0,1	0,6	1	2
Einfuhr	Gemahlener Kalk, gebrannt	25	3	1	0,3	–	0,4	0,6	0,7	1
Ausfuhr	Kalk, natürlicher, kohlensaurer; Dolomit, roh (ungebrannt)	278[1] (zusammen)	21	8	43	47	29	32	32	6
Ausfuhr	Kalk, gebrannter, in Stücken; Dolomit, gebrannt		46	52	96	63	43	78	81	84
Ausfuhr	Gemahlener Kalk, ungebrannt		18	14	20	11	8	34	18	19
Ausfuhr	Gemahlener Kalk, gebrannt		4	7	16	8	3	3	3	3

Jahr	Eisen- und Stahlindustrie			Kalkstickstoffindustrie	Zuckerindustrie		Chemische Industrie
	Gebrannter Kalk	Sinterdolomit	Rohsteine	Gebrannter Kalk	Gebrannter Kalk	Rohsteine	Gebrannter Kalk
	t	*t*	*t*	*t*	*t*	*t*	*t*
1913	1 500 000	–	–	–	–	–	900 000
1922	996 137	154 919	1 766 837	239 045	7 568	198 300	315 142
1923	418 678	63 168	857 623	159 255	4 574	179 250	197 606
1924	766 935	109 606	1 169 688	203 783	10 729	134 599	185 320
1925	932 671	106 601	1 454 218	258 796	10 080	145 654	229 786
1926	985 473	101 592	1 380 617	293 286	9 642	174 560	191 692
1927	1 255 903	–	2 144 700	365 856	9 409	184 400	232 389

Jahr	Landwirtschaft				Baugewerbe		Kalksandsteinfabriken	Schwemmsteinfabriken
	Gebrannter Kalk	Mergel	Gemahlener Rohkalk	Mergel + Gem. Rohkalk	Gebrannter Kalk	Rohsteine	Gebrannter Kalk	Gebrannter Kalk
	t	*t*	*t*	*t*	*t*	*t*	*t*	*t*
1913	2 400 000	1 650 000	200 000	1 850 000	1 600 000	–	–	–
1922	544 543	656 618	56 559	713 177	1 867 638	248 935	197 082	126 524
1923	282 654	409 026	34 555	443 581	1 078 924	247 771	105 279	17 491
1924	406 929	452 598	35 090	487 688	1 066 853	255 538	87 764	35 115
1925	588 932	683 440	34 207	717 647	1 444 609	378 735	171 248	79 174
1926	538 760	624 192	37 064	661 256	1 389 175	344 419	133 399	66 955
1927	616 521	772 719	43 728	816 447	1 754 551	402 192	229 169	39 541

Literatur: ALVES, Die deutsche Kalkindustrie während des Weltkrieges. 1922. – URBACH, Fünfzig Jahre Kalkerzeugung. Tonindustriezeitung 1927. – KLEHE, Das Kalkwerk. 1927. – FRIZ, Vorkommen und Verwendung nutzbarer Kalksteine in Süddeutschland. 1925. – LINCK, Die Bildung der Kalksteine und Dolomite. 1921. – EISEMANN, Kalklöschen. 1925. – GARY, Die fabrikmäßige Herstellung von Kalkbrei und von trocken gelöschtem Kalk. 1922. – MANTEUFFEL, Kalklagerung. – SCHIMPF, Kalkbenennungen. 1926. – SCHIMPF, Handelsbezeichnungen für Kalk. 1926/27. – URBACH, Die Verwendung des Kalkes in den Industrien. 1924. – KRIEGER, Kalk und Kalksandsteinindustrie. 1920. – DERSIN, Selbstleuchtende Farben. 1926. – DIEPSCHLAG, Die Verwendung von Kalk, Dolomit und Magnesit im Eisenhüttenbetrieb. 1924. – KNAPPEN, Die Bodenversauerung. 1926/27. – WOLFF, Kalkstaub und Tuberkulose. 1925. – Mitteilungen des VEREINS DEUTSCHER KALKWERKE E. V., Berichte über die Hauptversammlungen. – Tätigkeitsbericht der DEUTSCHEN KALKBUND G. M. B. H., erscheint jedes Jahr. – BLOCK, Das Kalkbrennen. Leipzig 1926. – BURCHARTZ,

[1] In dieser Zahl ist auch gelöschter Kalk, Kalkmörtel und gebrannter hydraulischer Kalk enthalten.

Luftkalke und Luftkalkmörtel. 1908. — BURCHARTZ, Hydraulische Kalke und Bindemittel anderer Art als Kalk und Zement. 1912. — H. B. KOSMANN, Die technische Verwendung des Kalkes. Berlin 1916. — LOEW, Der Kalkbedarf von Mensch und Tier. 1924. *H. Brückner.*

Caledon-Farbstoffe (SCOTTISH DYES LTD., Grangemouth) sind Anthrachinon-Küpenfarbstoffe.

Caledonblau GCD ist Dichlorindanthren und identisch mit Indanthrenblau GCD (s. d.).

Caledonblau R ist Indanthren und identisch mit Indanthrenblau RS.

Caledonbrillantpurpur RR, ist identisch mit Indanthrenbrillantviolett R extra (s. d.), einem Dichlorisoviolanthren. Über die technische Herstellung durch Chlorieren von Isodibenzanthron s. *Chemistry and Ind.* **44**, 1218 [1925].

Caledongelb G ist identisch mit Indanthrengelb G. Flavanthren s. d.

Caledongoldorange G ist Pyranthron, s. d. unter Indanthrengoldorange G.

Caledongrün B ist nitriertes Dibenzanthron und identisch mit Anthragrün B, Bd. **I**, 516, das aber inzwischen aus dem Handel zurückgezogen ist, vgl. auch *D. R. P.* 402 641 der *I. G.*

Caledonjadegrün ist Dimethoxy-dibenzanthron, erhalten nach *D. R. P.* 416 208, durch Hydroxylierung von Dibenzanthron in Schwefelsäure-Borsäure mittels MnO_2 und Methylierung des gebildeten Dioxy-dibenzanthrons *D. R. P.* 417 068. Der erste außerordentlich lebhafte und chlorechte Küpenfarbstoff. Ähnlich dem später hergestellten Indanthrenbrillantgrün B der *I. G.*

Caledonpurpur R ist Indanthrenviolett R extra.

Caledonrot BN ist Anthrachinon-naphthacridon (Indanthrenrot RR, RK, s. d. der *I. G.*). Über Herstellung s. The Industrial Chemist, London **1928**, Nr. 3, S. 97—103. Die Marke FF entspricht Algolrot FF, Bd. **I**, 195.

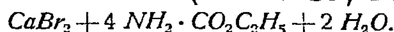
Die übrigen Caledon-Farbstoffe sind identisch mit den entsprechenden Indanthrenfarbstoffen. *Ullmann*

Calicoflavin R (*Geigy*), Beizenfarbstoff für Baumwolldruck mit Chromacetat *Ristenpart.*

Calicogelb 2 G (*Geigy*) wird aus Gelbholz hergestellt und dient im Kattundruck mit Chromacetat. *Ristenpart.*

Califig, kalifornischer Feigensirup, enthält Feigensirup neben Sennesblättern. Abführmittel. *Dohrn.*

Calmonal, Bromcalcium-Urethan (GEHE & CO., Dresden),



$$CaBr_2 + 4\,NH_2 \cdot CO_2C_2H_5 + 2\,H_2O.$$

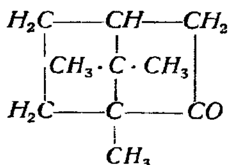
Nach *D. R. P.* 284 734 hergestellt durch Erhitzen von 250 *g* Calciumbromid mit 325 *g* Urethan in Wasser oder Alkohol und Auskrystallisierenlassen. *Schmelzp.* 107°. Weiße Krystalle, leicht löslich in Wasser, Geschmack salzig kühlend, hygroskopisch, 27% Brom. Kombinierte Brom- und Urethanwirkung, mildes Schlafmittel. Tabletten à 1 *g*. *Dohrn.*

Calorimeter s. Brennstoffe, Bd. **II**, 647.

Calorose (CHEM. FABRIK GÜSTROW), etwa 75%ige sterile Invertzuckerlösung, als Ersatz des Traubenzuckers zu Infusionen nach Blutverlusten, 10%ig intravenös, 5%ig subcutan. In Ampullen im Handel. *Dohrn.*

Campecheholz s. Farbstoffe, pflanzliche.

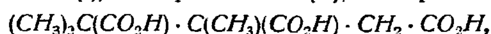
Campher, Japancampher, Laurineencampher, 1,7,7-Trimethyl-bicyclo-[1,2,2]-heptanon-(2), schon im Altertum bekannt und früh in China als Desinfiziens und Heilmittel verwendet, entspricht in seiner Konstitution der nebenstehenden Formel. Sie wurde 1893 von BREDT aufgestellt und von KOMPPA (*B.* **36**, 4332 [1903]; **41**, 4470 [1908]; *A.* **370**, 209 [1909]) durch eine vollständige Synthese bestätigt, nachdem eine partielle Synthese — durch Destillation des Blei- oder Calciumsalzes der Homocamphersäure — schon vorher gelungen



war (HALLER, *Bull. Soc. chim. France* [3] **15**, 324 [1896]; BREDT und V. ROSENBERG, *A.* **289**, 5 [1896]). Campher existiert in einer rechtsdrehenden, linksdrehenden und inaktiven Form. Der gewöhnliche Campher stellt die d-Form dar. Künstlich aus Terpentinöl gewonnener Campher ist meist inaktiv oder schwach rechts- oder linksdrehend.

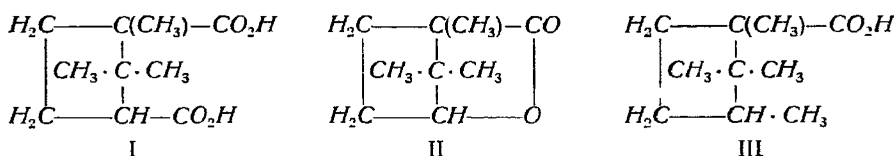
Eigenschaften. Gewöhnlicher Campher ist eine körnig-krystallinische, halbdurchscheinende Masse von dem bekannten charakteristischen durchdringenden Geruch. Er schmeckt brennend scharf, etwas bitter, hinterher kühlend. Er krystallisiert trigonal und sublimiert äußerst leicht. *Schmelzp.* 175—176⁰; durch die Semicarbazonverbindung gereinigt 178—179⁰; Kp_{759} 209⁰; D^{18} 0,9853; $[\alpha]_D + 44^0$ (in 20%iger alkoholischer Lösung). Campher ist in Wasser wenig löslich, in der Kälte etwas mehr als in der Hitze. Zur Lösung sind 500—1000 Tl. Wasser erforderlich. *Konz.* Salzsäure oder Schwefelsäure lösen ihn leicht, um ihn bei Wasserzusatz unverändert wieder ausfallen zu lassen. Organische Lösungsmittel nehmen ihn leicht auf. Kleine Stückchen rotieren lebhaft auf reinem Wasser (Camphertanzen); minimale Mengen von Fett heben diese Bewegung auf. Die technisch wichtigste Eigenschaft des Camphers ist seine Fähigkeit, mit Nitrocellulose eine feste Lösung zu geben.

Die chemischen Umsetzungen des Camphers sind Gegenstand einer äußerst umfangreichen Literatur, deren Wachstum auch nach seiner Synthese nicht zum Stillstand gekommen ist. Hier können nur die allernächstliegenden Reaktionen berührt werden. Die Reduktion mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel liefert die Alkohole Borneol und Isoborneol (*Schering, D. R. P.* 213 154), desgl. die Einwirkung von Natrium in alkoholischer Lösung (BECKMANN, *Journ. prakt. Chem.* [2] **55**, 35 [1897]). Die Behandlung mit Natrium in ätherischer Lösung gibt eine Natriumverbindung, aus der durch Zersetzung mit Wasser Campher, Borneol, Isoborneol und etwas Campherpinakon (*Schmelzp.* 157—158⁰) freigemacht werden (BECKMANN, *D. R. P.* 42458; *B.* **22**, 912 [1889]; **27**, 2348 [1894]; *A.* **292**, 1 [1896]; *Journ. prakt. Chem.* [2] **55**, 35 [1897]). Die Oxydation des Camphers mit Salpetersäure liefert Camphersäure (I), Camphansäure (II), Camphoronsäure,

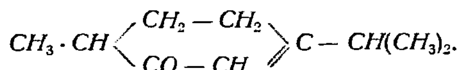


$$(CH_3)_2C(CO_2H)\cdot C(CH_3)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H,$$

und eine Reihe anderer Produkte, darunter Dimethylmalonsäure. Durch Erhitzen



mit Alkalien auf 350⁰ erhält man Campholsäure (III) und etwas stereoisomere (?) Isocampholsäure. *Konz.* Schwefelsäure erzeugt bei 105—110⁰ Carvenon,



Erhitzen mit Phosphorpentoxyd p-Cymol, mit Jod Carvacrol. Campher verbindet sich nicht mit Alkalibisulfiten (TOLLENS und FITTIG, *A.* **129**, 372 [1864]). Dagegen liefert er ein Oxim (*Schmelzp.* 120⁰) (NÄGELI, *B.* **16**, 497 [1883]; ANGELI und RIMINI, *Gazz. Chim. Ital.* **26**, II, 35 [1896]; AUWERS, *B.* **22**, 605 [1889]), mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat ein Semicarbazon (*Schmelzp.* 245⁰) (F. TIEMANN, *B.* **28**, 2192 [1895]; WALLACH, *A.* **353**, 214 [1907]), ein p-Bromphenylhydrazon (*Schmelzp.* 101⁰) (F. TIEMANN, *B.* 28, 219 [1897]). Mit Natrium und Ameisensäureester entsteht Oxymethylencampher (*Schmelzp.* 81—82⁰) (BISHOP, CLAISEN und SINCLAIR, *A.* **281**, 328 [1894]), mit Isoamylnitrit und Natriumäthylat Isonitrosocampher (*Schmelzp.* 53—54⁰) (CLAISEN und MANASSE, *B.* **22**, 530 [1889]; *A.* **274**, 73

[1893]), mit Benzaldehyd und Natrium Benzalcampher (*Schmelzp.* 98°) (HALLER, *Compt. rend. Acad. Sciences* **113**, 24 [1891]).

Auch auf das physiologische Verhalten des Camphers kann nur ganz kurz eingegangen werden. Innerlich eingegeben, wird Campher von gut genährten Personen als Campherglucuronsäure ausgeschieden, während bei schwächlichen Individuen der Glucuronsäuregehalt des Körpers nicht genügt, um ihn unschädlich zu machen. Ein Teil des Camphers wird dann durch die Lungen ausgeschieden und ruft Vergiftungserscheinungen hervor (SCHMIEDEBERG und MEYER, *Ztschr. physiol. Chem.* **3**, 422; P. MEYER, *Chem. Ztrlbl.* **1908**, I, 2193; HEARD und BROOKS, *Pharmaceutical Journ.* **90**, 513; *Ber. Schimmel*, Oktober **1913**, 126). Campher wirkt stark exzitierend. Er galt in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts geradezu als Allheilmittel. In übergroßer Menge verabreicht, erzeugt er Schwäche, Schwindel, Kopfschmerz, Delirium, Gefühllosigkeit und Lähmung. Die tödliche Dosis soll 2 *g* je 1 *kg* Körpergewicht betragen (SASSEN, Dissertation, Bern 1909; *Ber. Schimmel* **1910**, 161). Campher ist, namentlich bei gelinder Wärme, ein starkes Antisepticum. Weiteres über die Physiologie des Camphers findet man in ABDERHALDENS biochemischem Handlexikon. Jul. Springer, Berlin 1912, Bd. VII, S. 545; HANS H. MEYER und R. GOTTLIEB, Die experimentelle Pharmakologie. 5. Aufl., Urban & Schwarzenberg, Berlin-Wien 1921; S. FRÄNKEL, Arzneimittelsynthese. Jul. Springer, Berlin 1927.

l-Campher unterscheidet sich von d-Campher außer durch das Drehungsvermögen besonders durch den Geschmack. Er ist fast geschmacklos und wirkt nur schwach stechend auf die Zunge. Nach BRUNI (*Gazz. Chim. Ital.* 38, II, 1; *Ber. Schimmel*, Oktober **1908**, 167) ist er 13mal so giftig wie d-Campher, während dl-Campher in dieser Hinsicht eine mittlere Stellung einnimmt (LANGGARD und MAASS, *Therap. Monatshefte* **20**, 573; *Ber. Schimmel*, April **1908**, 180). In chemischer Hinsicht unterscheiden sich die 3 Camphermodifikationen natürlich nicht.

Vorkommen. Der gewöhnliche Campher bildet den wertvollsten Bestandteil des Campheröles (s. Riechstoffe), eines komplizierten Gemenges von Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Verbindungen, die den verschiedensten chemischen Gruppen angehören. Das Hauptmaterial für die Gewinnung des Campheröles liefert der Campherbaum, Laurus Camphora (Cinnamonium Camphora).

d-Campher wurde ferner nachgewiesen im Siam-Cardamomenöl, Wurmsamenöl, Sassafrasöl, Rosmarinöl, Spiköl, Dalmatiner Salbeiöl.

l-Campher findet sich im Öl von Salvia grandiflora, Artemisia Herba-alba, Artemisia cana, im Mutterkrautöl, Reinfarnöl, Ngai-Campheröl, Ivaöl, Öl von Blumea balsamifera.

dl-Campher wird selten natürlich gefunden, beispielsweise im Öl von Chrysanthemum sinense var. Japonicum.

Von campherhaltigen Ölen seien noch erwähnt: Öl von Piper camphoriferum, Piper angustifolium var. ossanum, Zimtwurzelöl, Seychellen-Zimtrindenöl, für deren Campher keine Drehungsrichtung angegeben ist.

Der Campherbaum, der ausschließlich für die industrielle Gewinnung von Campher ausgebeutet wird, findet sich in China (Zentralprovinzen), Japan und Formosa, auf Hainan, im Malaiischen Archipel u. s. w. Hauptproduzent ist die Insel Formosa, die seit dem chinesisch-japanischen Kriege Japan gehört und seit 1899 das Monopol im Campherhandel besitzt. Im allgemeinen tritt der Baum nicht in großen Beständen auf. Nur auf Formosa fanden sich vor dem Kriege noch ganze Wälder, namentlich im Inneren der Insel, doch sind diese Bestände durch den Riesenverbrauch im Kriege stark mitgenommen. Kleine Bäume sind häufig; große, natürlich am meisten begehrt, mit einem Stammumfang bis zu 12 *m*, sind selten und in den Außenbezirken überhaupt nicht mehr anzutreffen. Der Materialwert eines großen Stammes ist groß. Ein Stamm von etwa 4 *m* Umfang liefert etwa 50 Pikul (1 Pikul = etwa 60 *kg*) krystallisierten Campher (KOCH, Die Umschau **1914**, 510). Im allgemeinen muß ein Baum etwa 50 Jahre alt sein, bevor sich seine Verarbeitung auf Campher lohnt. Anpflanzungen, die seit einiger Zeit in anderen tropischen und subtropischen Ländern (Ägypten, Tonking, Madagaskar, Ceylon, Brasilien, Vereinigte Staaten) angelegt wurden, um sich von dem japanischen Monopol unabhängig zu machen, können also erst in geraumer Zeit Ertrag liefern. 1926 wurde aus Burma

gemeldet, daß in Yatsauk und in den südlichen Schan-Staaten Campher technisch hergestellt wird (650 Acres Bäume) (*Chemische Ind.* **49**, 846 [1926]).

Gewinnung des natürlichen Camphers. In den bergigen Gegenden von Formosa sind die Transportschwierigkeiten, trotzdem die japanische Regierung fortgesetzt an ihrer Beseitigung arbeitet, außerordentlich groß, so daß die Bäume häufig an Ort und Stelle in sehr einfachen Destillationsanlagen verarbeitet werden müssen. Die Außenbezirke der Insel sind fast ausgebeutet. Ebensolche Anlagen sind auch in China in Gebrauch, weil hier überhaupt nur kleinere Bestände von Bäumen vorhanden sind.

Die Gewinnung des Campheröls erfolgt durch Destillation des zerkleinerten Holzes mit Wasserdampf, in manchen Fällen auch in ganz primitiver Weise durch einfaches Erhitzen mit Wasser, bis der Campher an der Oberfläche schwimmt und beim Erkalten als feste Masse sich ausscheidet, nach dem alten chinesischen Verfahren durch eine Art Sublimation mit Wasserdampf, wobei sich der Campher krystallinisch in Tonglocken abscheidet, die sich auf den mit Wasser und zerkleinertem Campherholz gefüllten Wasserpfannen befinden. Campheröl wird bei letzterer Anlage nur sehr wenig gewonnen (vgl. J. W. DAVIDSON, The island of Formosa. London und New York 1903, 397, und GILDEMEISTER und HOFFMANN, Die ätherischen Öle. 2. Aufl., Bd. II, 477 [1913]). Es haben jedoch jetzt fast allgemein, auch in Formosa, die japanischen Destillationsanlagen die früher üblichen Anlagen verdrängt.

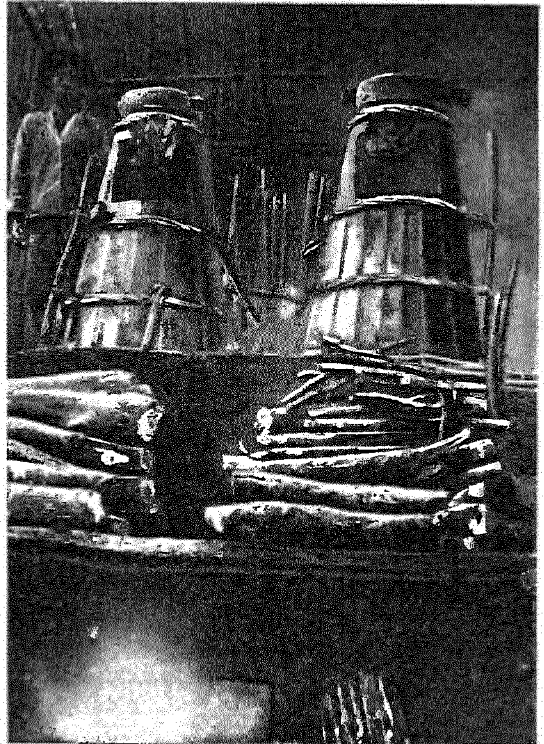


Abb. 19. Primitive Campherdestillationsanlage im Urwald (nach „Die Umschau", **1914**, **510**).

Eine derartige, innen noch reichlich primitive Destillationsanlage (Abb. 19) besteht aus einer oder mehreren, aus rauhen Steinen erbauten Feuerstellen, die oben mit einer flachen Wasserpfanne zur Erzeugung des Wasserdampfes bedeckt sind. Der Ofen trägt an der Vorderseite eine kleine als Kamin dienende Öffnung und ringsum ein Gesims zur Trocknung der bereits destillierten und später zur Feuerung dienenden Holzspäne. Auf der Wasserpfanne befindet sich ein aus durchlöcherten Holzplatten bestehender Deckel, der zugleich den Boden für die auf ihn aufgesetzte Retorte bildet. Diese ist aus japanischem Föhrenholz in Gestalt eines abgeschnittenen Kegels gefertigt und mit Ton oder Erde ausgelegt, zur Isolierung mit Erde umgeben und mit einer dicken Bambusverkleidung versehen. Vom oberen Teil der Retorte führt eine Bambusröhre horizontal zu der etwas erhöht, meist an einem Berghange liegenden Krystallisationsanlage (vgl. Abb. 20).

Die aus der Retorte kommenden Dämpfe treten durch das Bambusrohr seitlich in einen Holzkasten ein, der derartig in einen größeren Kasten eingesetzt ist, daß der Boden des Kastens nach oben gekehrt ist, der untere offene Teil durch das in dem größeren Kasten befindliche Kühlwasser abgeschlossen wird. Der oben vom Boden des Kastens, unten vom Kühlwasser abgegrenzte Hohlraum ist durch Querwände in 7 Fächer geteilt. Das Kühlwasser fließt zunächst auf den die Decke des Hohlraums bildenden Boden des kleineren Holzkastens, der mit einem Holzrand versehen ist, und gelangt von da in den unteren Kasten. Die auf der einen Seite des Kastens eindringenden Dämpfe streichen durch quadratische, am oberen Teile der Querwände einmal rechts, einmal links befindliche Öffnungen in Schlangenwindungen durch die verschiedenen Fächer und werden hier kondensiert. Zur Entlüftung dient ein kleines, mit Stroh verschlossenes Bambusrohr. Durch Stroh- oder Binsenwände werden Ofen und Kühlanlage vor Witterungseinflüssen geschützt. Die Destillation erfolgt langsam, bei mäßiger Feuerung in Portionen von etwa 112,5 *kg*, deren Verarbeitung 24h beansprucht.

Campheröl und Campher kondensieren sich im Kühlapparat in der Weise, daß bei Beginn des Destillationsprozesses sich nur Campheröl abscheidet, erst später fester Campher. Das zusammengebackene gelblich bis bräunlichschwarze Campheröl, vermischt mit festem Campher, sammelt sich auf der Oberfläche des Kühlwassers; an den nicht unter Wasser stehenden Wänden und an der Decke des Kühlraums setzen sich reine, weiße Campherkrystalle ab. Die Entleerung der Kühlkästen erfolgt wöchentlich einmal.

Die Ausbeute an Campheröl beträgt im Durchschnitt etwa 4%. Der Gehalt des Campheröls an Campher ist sehr schwankend. Mit dem Altern der Bäume nimmt auch der Camphergehalt des Holzes zu. Auch Jahreszeit und Temperatur sind von Einfluß auf das Verhältnis von Campher zu Campheröl.

Die unteren Teile des Campherbaumes sind reicher an Öl als die oberen. In den Spalten der Stämme älterer Bäume setzt sich der Campher sogar häufig krystallinisch ab. Die in den einzelnen Pflanzenteilen enthaltenen Ölmengen hat MORIYA bestimmt (vgl. DAVIDSON, 425, und GILDEMEISTER und HOFFMANN, Die

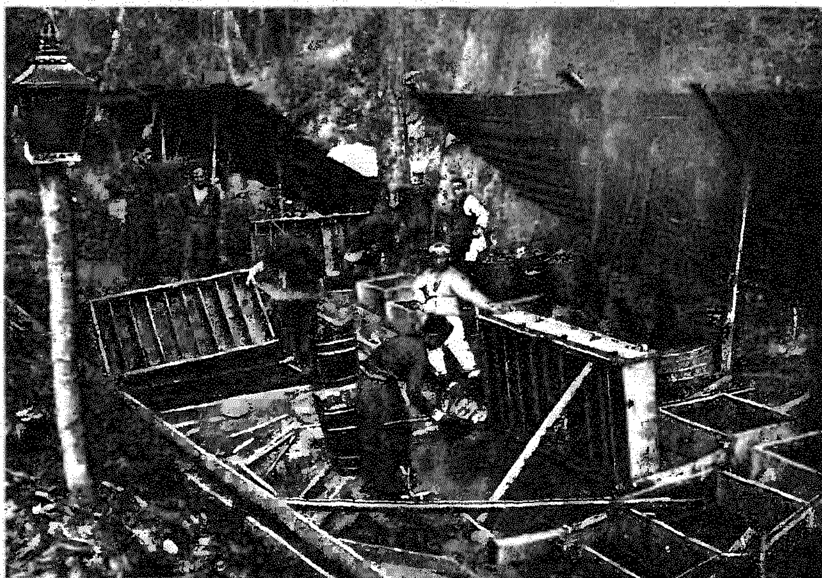


Abb. 20. Krystallisationsvorlagen einer halbmodernen Campherdestillation in Zentralformosa (nach „Die Umschau" **1914**, 510).

ätherischen Öle. 2. Aufl., Bd. II, 469). Neuerdings wurde mit Erfolg versucht, nur die Blätter zur Destillation zu verwenden, wobei etwa 2% Campheröl erhalten wurden, von denen etwa 1,5% auf Campher entfallen (vgl. *Ber. Schimmel* Oktober **1892**, 11; LOMMEL, Der Pflanzer **6**, 86; **7**, 441; *Chem. Ztrlbl.* **1910**, II, 695; **1911**, II, 1183; EMERSON und WEIDLEIN, *Journ. Ind. engin. Chem.* **4**, 33; *Chem. Ztrlbl.* **1912**, I, 1387; EATON, Bull. Department of agriculture, **15**, Februar 1912; DE JONG Teysmannia, Batavia 1912, **2**, 125; *Ber. Schimmel* Oktober **1912**, 28). Nach L. BEILLE und P. LEMAIRE (Bulletin de Pharmacie de Bordeaux **1913**, 521) geben trockene Blätter 1,65% Campher. Eine Zusammenstellung der bei den hauptsächlichsten Versuchen über die Gewinnung von Campher aus Blättern erhaltenen Ergebnisse findet sich in GILDEMEISTER und HOFFMANN, Die ätherischen Öle. 2. Aufl., Bd. II, 472.

Der Rohcampher und das Campheröl werden an Ort und Stelle in den Wäldern von kleinen Unternehmern gewonnen und von dort in Säcken, Kisten und Blechbüchsen nach einem der Campherämter gebracht. Der weitere Transport und Verkauf erfolgt dann von der Behörde aus, welche auch die weitere Reinigung leitet, soweit diese im Lande selbst geschieht.

Aus den bei der Wasserdampfdestillation erhaltenen Ölen läßt sich durch Ausfrieren und Ausschleudern, ev. nach vorheriger Fraktionierung des Öles, noch eine beträchtliche Menge Rohcampher abscheiden. Die Hauptverunreinigungen des Rohcamphers sind: Wasser, Campheröl, Eisen, Sand, Holz. Vom Wasser und Öl wird er durch Ausschleudern oder Pressen getrennt, vom Wasser allein durch Verweilen über Chlorcalcium oder Ätzkalk. Zur Entfernung von festen Verunreinigungen unterwirft man den Rohcampher der Sublimation oder der Krystallisation aus Campheröl.

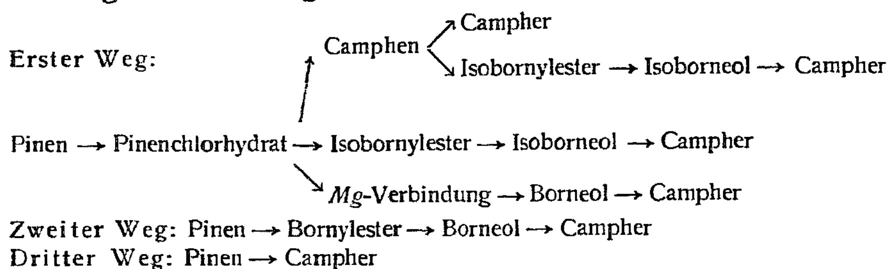
Der weitaus größte Teil des Camphers wird in rohem Zustande ausgeführt und teils in Amerika und Europa, teils in Indien gereinigt (raffiniert). Die Raffination in Europa (z. B. Hamburg) geschah früher in der Weise, daß der Rohcampher mit Kohle, Kalk oder Eisenfeile gemischt und in Glaskolben (Bombolas) rasch auf 120—190° erwärmt wurde, um das Wasser auszutreiben. Hierauf wurde die Temperatur 24^h lang auf 240° gehalten und nach beendeter Sublimation das Glas durch Absprengen entfernt. Man erhielt so oben konvexe, unten konkave, in der Mitte mit einem Loch versehene Brote von 3—5 *kg* Gewicht. In Amerika wird der Rohcampher aus eisernen Retorten sublimiert. Aus dem erhaltenen feinen Pulver werden Scheiben gepreßt. Der Scheibencampher ist dichter und weniger flüchtig als der Campher in Broten.

Gegenwärtig erfolgt die Reinigung des Camphers in Japan durch Krystallisation aus Campheröl, daher enthält der natürliche Campher noch immer Spuren von Öl. Der eigentümliche Geruch des natürlichen Camphers rührt von einer geringen Verunreinigung mit dem schwer flüchtigen Safrol her. Die bekannte violette Färbung des Naturcamphers mit Vanillin und Salzsäure ist eine Reaktion des Safrols. Die Sublimation wird in Japan nicht mehr ausgeführt, sondern der umkrystallisierte Campher wird mittels starker hydraulischer Pressen in oblonge Körper verschiedener Größe bis zu $^1/_2$ lbs. engl. übergeführt, die im Handel Slabs heißen. Diese Slabs sind glasklar und ermöglichen ein leichteres Dosieren. Selbstverständlich wird auch der synthetische Campher in der Form von Slabs in den Handel gebracht.

Der Formosacampher kommt in Kisten, die mit Blei- oder Aluminiumfolie ausgeschlagen sind und 50—60 *kg* Inhalt haben, in den Handel (Kistencampher). Der japanische Campher wird in sog. Tubben (Tubes), d. h. in Holzbottiche von etwa 80 *kg* Inhalt verpackt und diese dann mit geflochtenem Schilf umkleidet. Er kommt aber auch in Bambus verpackt als Röhrencampher in den Handel. Über die Geschichte der Campherindustrie vgl. außer dem obenerwähnten Werk von DAVIDSON auch ADOLF FISCHER, Streifzüge durch Formosa. Berlin 1900.

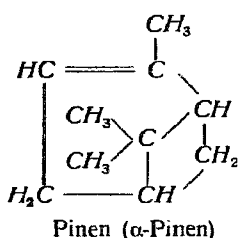
Darstellung des künstlichen Camphers. Die vollständige, überaus geistreiche Synthese des Camphers nach KOMPPA hat nur wissenschaftliches Interesse; für die Praxis ist sie viel zu teuer. Der technische Campher ist ein Produkt partieller Synthese, und das Ausgangsmaterial ist stets ein und dasselbe Naturprodukt, das Terpentinöl, das zu 70—90% aus α-Pinen besteht. 3 Hauptwege führen vom Pinen zum Campher. Der erste nimmt seinen Verlauf über das Pinenchlorhydrat und verzweigt sich in seinem weiteren Verlauf mehrfach: das Pinenchlorhydrat wird entweder in Camphen verwandelt, das direkt zu Campher oxydiert oder erst in Isobornylester übergeführt wird, die zunächst zu Isoborneol verseift und dann zu Campher oxydiert werden. Oder das Pinenchlorhydrat wird ohne Vermittlung von Camphen in Isobornylester verwandelt, die dann wie oben verarbeitet werden. Oder Pinenchlorhydrat wird durch Grignardierung in eine Magnesiumverbindung übergeführt, die, mit Luft oxydiert und in üblicher Weise zerlegt, Borneol gibt u. s. w. Der zweite Weg: man stellt aus Pinen direkt Ester des Borneols her, die dann, wie angegeben, auf Campher verarbeitet werden. Der dritte Weg führt schließlich in einer Operation vom Pinen zum Campher.

Das folgende Schema gibt einen Überblick über diese Verfahren:

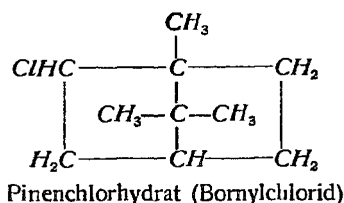


Zweiter Weg: Pinen → Bornylester → Borneol → Campher
Dritter Weg: Pinen → Campher

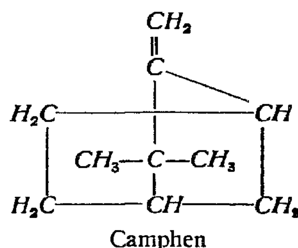
Die Formeln der hier angegebenen Produkte sind:



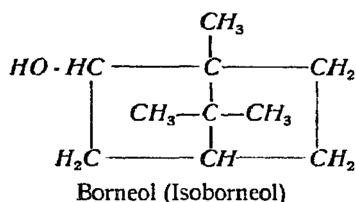
Pinen (α-Pinen)



Pinenchlorhydrat (Bornylchlorid)



Camphen



Borneol (Isoborneol)

Ohne weitere theoretische Erörterungen soll nur die Aufmerksamkeit darauf gelenkt werden, daß beim Übergang vom Pinen in Pinenchlorhydrat das Ringsystem eine durchgreifende Veränderung erfährt, wie ein Blick auf die Formelbilder lehrt. Damit steht im Einklang, daß gerade diese Operation im großen noch keine quantitativen Ausbeuten liefert. Borneol und Isoborneol sind stereoisomere Alkohole, die sich chemisch sehr ähnlich verhalten. Ihnen, wie ihrem Oxydationsprodukt, dem Campher, liegt das gleiche Ringsystem wie dem Pinenchlorhydrat zugrunde. Infolgedessen ist es auch klar, daß Verfahren, welche eine direkte Umwandlung des Pinens, sei es in Bornyl(Isobornyl)ester, sei es in Campher, erstreben, meist nur mangelhafte Ausbeuten lieferten. Erst vor kurzem konnte aber L. SCHMIDT (*D. R. P.* 401 870, 406 768 [1917]) zeigen, daß durch Verwendung von Borsäure als Kondensationsmittel eine Umwandlung von Pinen- und Eisessig bzw. Essigsäureanhydrid in Isobornylacetat mit befriedigenden Ausbeuten möglich ist. Da diese wichtige Beobachtung erst 1917 gemacht wurde, so ist es verständlich, daß bis dahin in der Technik nicht der zweite und dritte, durch Kürze ausgezeichnete Weg, sondern der längere erste Weg mit größerem Erfolg beschritten worden ist. A. HESSE gelangte durch geeignete Anwendung der GRIGNARDschen Reaktion auf das Pinenchlorhydrat ohne den Umweg über Camphen zum Borneol (dem etwas Isoborneol beigemengt ist) (*B.* **39**, 1147 [1906]; *D. R. P.* 182 943, 193 177); doch ist sein Verfahren für den Großbetrieb zu teuer.

Die einzelnen Operationen, durch die man vom Pinen zum Campher gelangt, sind fast alle älteren Datums. Das Pinenchlorhydrat (Pinylchlorid) wurde von dem Apotheker KINDT (TROMMSDORFS Journ. der Pharm. [2] **11**, 132) 1802 entdeckt, und seines Geruchs und Aussehens wegen für künstlichen Campher gehalten. Es war schon früh Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen (OPPERMANN, *Poggendorf Ann.* **22**, 199; BLANCHET und SELL, *A.* **6**, 259 [1833]; DUMAS, *A.* **9**, 56 [1834]; BERTHELOT, *Compt. rend. Acad. Sciences* **35**, 736; DEVILLE, *Ann. Chim.* [2] **75**, 37). Die Überführung von Pinenchlorhydrat in Camphen, schon von OPPERMANN (*Poggendorf Ann.* **22**, 206) und DUMAS beobachtet, wurde von BERTHELOT durch Erhitzen der Verbindung mit Seife und Natriumbenzoat auf 240—250° bewerkstelligt (*Compt. rend. Acad. Sciences* **47**, 266; **65**, 498; *Jahrber. Chem.* **1858**, 441; **1862**, 457). Die Oxydation des Camphens zu Campher wurde schon von

RIBAN (*Bull. Soc. Chim. France* [2] 24. 17, 17) durchgeführt, und PELOUZE oxydierte bereits Borneol mit mäßig *konz.* Salpetersäure zu Campher (*Compt. rend. Acad. Sciences* **11**, 369; *A.* **40**, 328 [1841]). Neuerer Zeit entstammt das wichtige Verfahren zur Umwandlung von Camphen in Isobornylacetat (BERTRAM, *D. R. P.* 67255; *Journ. prakt. Chem.* [2] **49**, 10 [1894]). Die ungemein zahlreichen Patente, die sich mit der Herstellung von Campher aus Terpentinöl befassen, sind zum allergrößten Teil nur Modifikationen dieser altbekannten Verfahren. Die technische Ausgestaltung dieser Verfahren weist aber Fortschritte auf, wie ein Blick auf die weiter unten folgende, die Patentliteratur umfassende Liste zeigt. Unter den Firmen, die sich um den technischen Ausbau der Campherdarstellung verdient gemacht haben, treten vor allem hervor die AMPÈRE ELEKTRO-CHEMICAL CO. (Erhitzen von Terpentinöl mit Oxalsäure), *Schering* (K. STEPHAN, P. HUNSATZ, P. REHLÄNDER, P. ULFFERS) (Darstellung von Camphen, Oxydation von Borneol oder Isoborneol mit Luft oder Sauerstoff mit oder ohne Kontaktmittel, Dehydrierung von Borneol zu Campher), *Boehringer* (L. ACH) (Oxydation der Borneole mit Chlor), DR. SCHMITZ & CO., Düsseldorf (G. STALMANN) (Katalytische Oxydation der Metallalkoholate der Borneole mit Luft oder Schwermetalloxyden), sowie L. SCHMIDT, der ein sehr gutes Verfahren angab, um Terpentinöl (Pinen) unmittelbar in Isobornylacetat (s. o.) überzuführen.

Die erste Fabrik, welche die industrielle Darstellung des Camphers aufnahm, war THE AMPÈRE-ELECTRO-CHEMICAL CO. in Niagara-Falls (1903). Dann folgten 1907 „SOCIÉTÉ LE CAMPHRE" in Bonnières (Seine-et-Oise), die aber beide den Betrieb schon lange eingestellt haben. Bald darauf begann *Schering* die Herstellung des synthetischen Camphers, und diese Firma ist heute der größte Produzent.

Unternehmungen, die Großanlagen zur Fabrikation von Campher besitzen und die auch zur Hauptsache z. Z. arbeiten, sind:

Deutschland: *Schering* (jetzt SCHERING-KAHLBAUM A. G.), Berlin, und die mit ihr verbundene RHEINISCHE CAMPHERFABRIK in Düsseldorf; *I. G.* (*M. L. B.*) in ihrem Werk in Gersthofen; *Boehringer*[1] in Mannheim-Waldhof; RHEINISCHE GUMMI- UND CELLULOID-FABRIK in Mannheim-Neckarau. Schweiz: WORBLA A.-G., PAPIERMÜHLE[2] in Bern; TERPENA A.-G. in Niederglatt. Frankreich: SOCIÉTÉ ALSACIENNE DE PRODUITS CHIMIQUES in Vaugouin bei La Rochelle; DE LAIRE in Paris. Spanien: RESINERA RUTH[1] in Santander. Italien: CHEMISCHE FABRIK BENZA in Genua.

Liste der Patente, betreffend Fabrikation von künstlichem Campher.

Patent	Patentnehmer	Inhalt
	Entwässern von Terpentinöl.	
E. P. 8260 [1906]	O. L. A. DUBOSC	Behandlung mit Calciumcarbid
D. R. P. 211 799 [1908]	G. AUSTERWEIL	Entwässern von Terpentinöl durch Destillation über Calcium
	Trennung von Terpenen.	
D. R. P. 427 418 [1924]	G. AUSTERWEIL	Trennung von Pinen und Nopinen durch wässerigen Alkohol; vgl. AUSTERWEIL, *Chem.-Ztg.* **50**, 5, 33 [1926]
„ „ „ 400 253 [1922]	G. AUSTERWEIL und L. PEUFAILLIT	Trennung von Pinen und Camphen durch Ausschütteln mit verdünntem Alkohol, der Camphen leichter als Pinen löst
„ „ „ 428 860 [1922]	G. AUSTERWEIL und L. PEUFAILLIT	Trennung von Pinen und Camphen durch Diffusion mit Kautschukmembran gegen 95 %igen Alkohol
„ „ „ 402 995 [1922]	G. AUSTERWEIL und L. PEUFAILLIT	Trennung von Pinen und Camphen durch Ausfrieren unter bestimmten Bedingungen

[1] Arbeitet z. Z. nicht. — [2] War nie in Betrieb.

Patent	Patentnehmer	Inhalt
Darstellung und Reinigung von Pinenchlorhydrat.		
D. R. P. 397 314 [1921]	L. SCHMIDT	Darstellung von Pinenchlorhydrat mit Thionylchlorid und Ameisensäure oder Essigsäure
„ „ „ 175 662 [1902] „ „ „ 182 044 [1902] *F. P.* 328 009 *E. P.* 14189 [1903] *A. P.* 747 629	CHEM. FABR. UERDINGEN und D. W. NASCHOLD	Haltbarmachen von Pinenchlorhydrat durch sukzessive Behandlung mit hydrolytisch wirkenden Agenzien und mäßig *konz.* Schwefelsäure
Darstellung von Camphen aus Pinenchlorhydrat.		
D. R. P. 149 791 [1901] *F. P.* 321 746, 321 851, 321 864 *E. P.* 26620 [1901] *A. P.* 707 271	*Schering*	Erhitzen mit alkoholischem oder wässerigem Ammoniak auf 210–220° im Autoklaven
F. P. 544 711 *Schw. P.* 92125 [1920]	O. RAMUZ	Erhitzen mit Ammoniak, Alkalien, Calciumhydroxyd und Oxyden des Mangans, Eisens, Kupfers auf 120–160°
E. P. 3365 [1896]	MC. KENNA und J. C. RICHARDSON	Erhitzen mit Alkali
D. R. P. 228 613 [1909]	TERPINWERK G. M. B. H., Uerdingen a. Rh.	Erhitzen mit trockenen Alkalien unter Zusatz von Kalk
F. P. 384 955 *E. P.* 2548 [1907]	DR. SCHMITZ & CO., Düsseldorf	Erhitzen mit Oxyden, Hydroxyden oder basischen Salzen in wässeriger Suspension auf etwa 160°
D. R. P. 243 692 [1910] *F. P.* 429 445 *E. P.* 11029 [1911]	L. WEITZ	Erhitzen mit Alkalihydroxyden und Zinkoxyd im offenen Gefäß auf 125–150°
D. R. P. 64180 [1890]	L. NORDHEIM	Erhitzen mit Soda auf 120°
„ „ „ 205 295 [1908]	A. ROESLER	Erhitzen mit Borax, Natriumsilicat u. s. w. in wässeriger Lösung unter Druck auf 200–290°
„ „ „ 272 572 [1911] *F. P.* 451 645 *E. P.* 28497 [1912]	A. MEYER	Erhitzen mit Blut- oder Tierkohle und Soda oder Ätznatron oder mit Natriumbenzoat, Natriumformiat u. s. w. und Kohle
D. R. P. 272 562 [1911]	„ „	Erhitzen mit Kieselgur und Natriumbenzoat, Bleiformiat, Anilin u. s. w.
„ „ „ 154 107 [1901] *E. P.* 26619 [1901] *A. P.* 707 271	*Schering*	Erhitzen mit Methylaminlösung u. s. w. und Alkohol unter Druck auf 210°
D. R. P. 205 850 [1907] *F. P.* 396 244	*Agfa*	Anilin-Kondensationsprodukt mit salzsaurem Anilin oder Kaliumsulfat erhitzen; LAUTH, OPPENHEIM, *Bull. Soc. Chim. France* [2] 8, 6 [1867]; F. ULLMANN und A. SCHMID, *B.* **43**, 3202 [1910]
D. R. P. 206 386 [190] *F. P.* 396 244	*Agfa*	Erhitzen mit Naphthylaminen 180–200°
D. R. P. 197 163 [1906] *F. P.* 369 449 *E. P.* 5032 [1906]	CH. WEIZMANN und *Clayton*	Kochen mit Pyridinbasen
D. R. P. 204 921 [1907] *F. P.* 386 928 *E. P.* 10783 [1907] *A. P.* 890 465	*Sandoz*	Erhitzen mit Natronlauge und p-toluolsulfosaurem oder β-naphtholsulfosaurem Natrium unter Druck auf 170°
D. R. P. 197 805 [1907]	*Schering*	Erhitzen mit Natronlauge und phenolsulfosaurem oder β-naphtholsulfosaurem Natrium unter Druck auf 210°
„ „ „ 197 346 [1907]	„	Erhitzen mit Alkali- oder Erdalkalisalzen von Benzol- oder Toluolsulfonamid in wässeriger Lösung auf 210° unter Druck
„ „ „ 264 246 [1912]	RHEIN. GUMMI- UND CELLULOIDFABRIK, Mannheim	Erhitzen mit Phenolen (Kresol) und Ammoniakgas auf 180–220° unter Druck

Patent	Patentnehmer	Inhalt
A. P. 1 478 690 [1919]	*Du Pont*	Erhitzen mit Kresolnatrium und Kresol auf 150°; vgl. PARISELLE, *Compt. rend. Acad. Sciences* **176**, 1901 [1923]
D. R. P. 189 867 [1905] *F. P.* 386 170	*BASF*	Erhitzen mit Phenolnatrium und freiem Phenol in wässeriger Lösung unter Druck auf etwa 160°; vgl. REYCHLER, *Bull. Soc. Chim. France* [3] **15**, 371; *B.* **29**, 696 [1896]; vgl. *E. P.* 16429 [1905]
E. P. 263 331 [1927] *F. P.* 622 572 [1927]	H. GAMMAY, Stuttgart	Erhitzen mit Alkalien und weniger als 20% d. Th. an Phenol
E. P. 258 475 [1926]	"	Verwendung von rohem Pinenchlorhydrat
D. R. P. 206 619 [1907] *F. P.* 377 311	FR. KOCH	Kochen mit Calcium- oder Bariumphenolat
D. R. P. 230 671 [1906] *F. P.* 411 012 *E. P.* 13902 [1910]	A. SKITA	Erhitzen mit Phenol (Kresol) und Alkali- oder Erdalkalicarbonat
F. P. 523 902 [1920]	F. ROQUES und A. MEYER	Erhitzen mit Phenol (Kresol) und Bleioxyd auf 120—150°
D. R. P. 418 057 [1924]	E. MEYER und W. CLAASEN	Erhitzen mit Phenol und geschmolzenem Kaliumacetat
" " " 439 695 [1924]	*I. G.*	Erhitzen mit Zink- und Natriumacetatlösung und *ZnO* auf 190—200° oder mit Zinkchloridlösung und Zinkoxyd, dann erneut nach Zusatz von Natronlauge; vgl. WALLACH, *A.* **239**, 6 [1887]; MARSH und STOCKDALE, *Journ. chem. Soc. London* **57**, 765 [1890]
" " " 185 042 [1906] *F. P.* 369 257 *E. P.* 19960 [1906]	BASLER CHEM. FABRIK, Basel	Erhitzen mit stearinsaurem Blei u. s. w. auf 195—200°; vgl. BERTHELOT, *Compt. rend. Acad. Sciences* **47**, 266; *Jahrber. Chem.* **1857**, 441
D. R. P. 153 924 [1901] *E. P.* 26618 [1901] *A. P.* 707 270	*Schering*	Erhitzen mit Kaliseife und Natronlauge auf 210—220° oder mit Stearinsäure und Ammoniak.
F. P. 595 036 [1925]	G. DUPONT und G. BRUS	Erhitzen mit Soda und Kolophonium auf etwa 160°
D. P. a. 85170 [1921] *Ö. P.* 91239 [1921]	HUBERTUS-WERK, Hainfeld	Erhitzen mit Soda, Kolophonium und Wasser auf 105°
D. R. P. 218 989 [1907] *F. P.* 375 897 *A. P.* 891 033	*Sandoz*	Erhitzen mit Glycerin und Natronlauge oder mit Kalkmilch und Stärke unter Druck auf 160° (Nebenprodukt Camphenhydrat)
D. R. P. 215 336 [1909] *F. P.* 397 161 *E. P.* 7322 [1908]	J. KONDAKOW	Erhitzen mit Ätzalkalien und Alkohol oder Methylalkohol auf 190—200° (Nebenprodukt Bornylen); vgl. *B.* **33**, 2122 [1900]

Darstellung von Camphen und Isobornylacetat aus Pinenchlorhydrat.

Patent	Patentnehmer	Inhalt
E. P. 169 198 [1920] *A. P.* 1 372 382	L. G. WESSON	Erhitzen mit einer Carbonsäure und etwas Zink
D. R. P. 207 888 [1908]	S. WENDT	Erhitzen mit Eisessig und glasiger Phosphorsäure
" " " 204 163 [1906] *F. P.* 379 430 *A. P.* 907 941	O. ZEITSCHEL	Erhitzen mit 1 *Mol.-Gew.* Eisessig auf 200° (Nebenprodukt Limonen oder Dipenten); vgl. BOUCHARDAT und LAFONT, *Ann. Chim.* [6] **15**, 145 [1888]; **16**, 236 [1889]
D. R. P. 205 849 [1907]	CH. WEIZMANN und *Clayton*	Erhitzen mit Eisessig, wasserfreiem Natrium- und Zinkacetat auf 200°; vgl. O. WALLACH, *A.* **239**, 6 [1887]; MARSH und STOCKDALE, *Journ. chem. Soc. London* **57**, 965 [1890]
" " " 268 308 [1912] *F. P.* 453 992 *E. P.* 2488 [1913]	C. RUDER & Co., Hamburg-Wandsbeck	Erhitzen mit Eisessig und wasserfreiem Zinkacetat, dann mit Kaliumacetat oder mit Eisessig, Zinkoxyd und Natriumacetat, dann nochmals mit Natriumacetat
F. P. 567 227 [1923] *Schw. P.* 105 232 [1923]	LA INDUSTRIAL RESINERA-RUTH, S. A., Bilbao	Erhitzen mit schon gebrauchter Lauge von Eisessig, Zinkacetat, Natrium(Kalium-)acetat auf 120—125° unter Druck

Patent	Patentnehmer	Inhalt
D. R. P. 431 309 [1922]	*I. G.*	Erhitzen mit schon gebrauchter Lauge von Eisessig, Zinkacetat, Natriumacetat auf 120 – 125°; vgl. *Schw. P.* 105 232 und *D. R. P.* 268 308
„ „ „ 212 901 [1904]	J. BASLER & Co., Basel	Erhitzen mit Eisessig und Bleiacetat auf 140 – 180° unter Druck; vgl. *F. P.* 349 896 von A. BÉHAL, P. MAGNIER und Ch. FISSIER
Darstellung von Isobornylacetat (-formiat u. s. w.) aus Pinenchlorhydrat.		
F. P. 349 852 „ „ 370 293 „ „ 382 790	A. DUBOSC und O. PIQUET	Erhitzen mit Formiaten; vgl. E. H. WEISS, Génie civil 58, 397 [1911]
D. R. P. 208 636 [1907]	G. WENDT	Erhitzen mit Eisessig unter Zusatz von Silberfluorid
D. P. a. 21882 [1906] *F. P.* 375 509	*Bayer*	Erhitzen mit Eisessig und Erdalkaliacetat
D. R. P. 214 042 [1907] *F. P.* 392 247	J. H. LÜTKEHERMÖLLE, L. WEITZ und G. RÉE	Erhitzen mit Eisessig unter Zusatz von Zink
D. R. P. 207 155 [1907] *F. P.* 375 007	CH. WEIZMANN und *Clayton*	Erhitzen mit Eisessig und Zinkfluorid
D. P. a. W 27218 [1907] *F. P.* 375 007 „ „ 379 687	CH. WEIZMANN und *Clayton*	Erhitzen mit Eisessig und etwas Zinkchlorid (weniger als 10% des angewendeten Pinenchlorhydrats)
D. R. P. 187 684 [1906]	*Heyden*	Erhitzen mit Eisessig (Ameisensäure), Zinkchlorid und Titan- oder Vanadinverbindungen
„ „ „ 184 635 [1905] *F. P.* 365 814 *E. P.* 10999 [1906]	„	Erhitzen mit Eisessig (Ameisensäure) und Zinkoxyd oder Zinkacetat (-formiat) und Zinkchlorid; vgl. KONDAKOW, *Journ. prakt. Chem.* [2] 65, 201
D. R. P. 185 933 [1906]	„	Ersatz des Zinkchlorids im *D. R. P.* 184 635 durch Halogenverbindungen des Eisens, Kupfers, Aluminiums
D. R. P. 189 261 [1906] *F. P.* 365 814	„	Ersatz des Zinkacetats im *D. R. P.* 184 635 durch Magnesium- oder Erdalkaliacetat; Zusatz von Zinkchlorid
D. R. P. 194 767 [1906]	„	Erhitzen mit Eisessig, Zinkchlorid und Kupferchlorür u. s. w.
„ „ „ 196 017 [1906]	„	Erhitzen mit Eisessig (Ameisensäure) und wasserfreiem Zinksulfat
F. P. 349 896 „ „ 361 978	A. BÉHAL, P. MAGNIER u. Ch. FISSIER	Erhitzen mit Bleiacetat und Eisessig
Darstellung von Borneol aus Pinenchlorhydrat.		
D. R. P. 182 943 [1904] *A. P.* 826 165	A. HESSE	Behandlung mit *Mg* in Äther unter Zusatz von Jod oder Äthylmagnesiumbromid, Einleiten von Luft u. s. w.; vgl. BARBIER und GRIGNARD, *Bull. Soc. chim. France* [3] **31**, 840 [1904]; A. HESSE, *B.* **39**, 1127 [1906]; G. VAVON und A. L. BERTON, *Compt. rend. Acad. Sciences* **175**, 369 [1922]
D. R. P. 193 177 [1905] *F. P.* 359 547 *E. P.* 21757 [1905] *A. P.* 826 166	„	Teilweiser Ersatz des Äthers im *D. R. P.* 182 943 durch Benzol, Toluol u. s. w.
D. R. P. 200 915 [1905]	„	Darstellung der Magnesiumverbindung mit Äthylmagnesiumbromid oder viel Jod
Darstellung von Camphenhydrat aus Pinenchlorhydrat.		
D. R. P. 219 243 [1908]	*Schering*	Erhitzen mit Kalkmilch und Benzol unter Druck auf 135 – 150°; vgl. ASCHAN, *B.* 41, 1092 [1908]
Darstellung von Campher aus Pinenchlorhydrat.		
F. P. 538 626 *E. P.* 178 797 [1921]	A. GAWALOWSKI und L. KUTTER	Erhitzen mit Bisulfat und Eisenoxyd oder Bleisuperoxyd

Patent	Patentnehmer	Inhalt
	Darstellung von Isoborneol aus Camphen.	
D. R. P. 212 893 [1906] *F. P.* 385 341 *E. P.* 28028 [1907]	Dr. Schmitz & Co., Düsseldorf	Man behandelt Camphen in Aceton mit verdünnter Schwefelsäure oder in Äther mit Benzolsulfosäure
D. R. P. 223 795 [1907]	Terpinwerk, G. m. b. H., Uerdingen a. Rh.	Man behandelt Camphen mit 65%iger Toluolsulfosäure bei 18–20°
	Darstellung von Isobornylestern aus Camphen.	
D. R. P. 67255 [1892]	J. Bertram	Isobornylacetat aus Camphen, Eisessig und verdünnter Schwefelsäure; vgl. Bertram und Walbaum, *Journ. prakt. Chem.* [2] 49, 1, 13 [1894]
„ „ „ 207 156 [1907] *F. P.* 383 557 *E. P.* 14549 [1907] *A. P.* 907 428	A. Verley, E. Urbain, A. Feige	Behandlung mit theoretischer Menge organischer Säure und verdünnter Schwefelsäure
A. P. 1 420 399 [1917]	*Du Pont*	Behandlung mit Eisessig und *konz.* Schwefelsäure bei 55–60°
D. R. P. 229 190 [1909]	J. R. Schindelmeiser	Behandlung mit Fettsäuren und Phosphorpentoxyd
D. P. a. S 22741 [1906]	A. A. Shukoff	Erhitzen mit ungesättigten Säuren
F. P. 369 794 *D. R. P.* 193 301 [1906]	J. Basler & Co., Basel	Oxalsäureisobornylester aus Camphen mit wasserfreier Oxalsäure
„ „ „ 175 097 [1904] „ „ „ 178 934 [1904]	*Heyden*	Isobornylsalicylat u. s. w. Erhitzen mit aromatischen Oxycarbonsäuren (Salicylsäure)
E. P. 250 551 [1926] *F. P.* 257 275 [1926] *F. P.* 613 806 [1926]	*Schering*	Behandeln von Camphen mit wasserfreien Fettsäuren (Ameisensäure) im Überschuß bei 15°
F. P. 613 854 [1926] *E. P.* 250 555 [1926]	„	wie vorstehend, jedoch bei 0° und Anwesenheit von $H_4P_2O_7$
	Darstellung von Campher aus Camphen.	
E. P. 3555 [1896]	J. C. Richardson	Oxydation mit Luft oder Sauerstoff in der Hitze oder mit Natriumsuperoxyd, Permanganat u. s. w.
„ „ 21294 [1890]	W. W. Horn	Oxydation mit Ozon
D. R. P. 64180 [1890]	L. Nordheim	„ „ „
E. P. 8260 [1906] „ „ 8356 [1906]	O. A. L. Dubosc	Oxydation mit Permanganat, Peroxyden (Bariumsuperoxyd), Persalzen, Chromsäure und Peroxyden u. s. w.
„ „ 14328 [1897]	J. E. T. Woods	Behandlung mit Dampf und Luft bei Gegenwart eines Oxydationsmittels
A. P. 582 221	O. Nagel	Oxydation mit Salpetersäure, Chromsäure, Ozon
	Darstellung von Borneol aus Isoborneol.	
D. R. P. 212 908 [1906] *F. P.* 383 419 *E. P.* 24806 [1907]	Dr. Schmitz & Co., Düsseldorf	Erhitzen mit Alkalimetall in hochsiedendem, indifferentem Lösungsmittel; vgl. Wagner und Brykner, *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* 35, 537 [1903]
D. R. P. 408 666 [1923]	Rhein. Kampfer-Fabrik, Düsseldorf-Oberkassel	Erhitzen z. B. in Cyclohexan mit Nickel unter Wasserstoffdruck auf 200°
	Darstellung von Borneol (Isoborneol) aus Bornyl(Isobornyl-)acetat.	
E. P. 204 662 [1923]	J. Schindelmeiser	Behandlung mit festem Ätznatron, Zusatz von heißem Wasser, Erhitzen auf 100°
	Darstellung von Camphen aus Pinen (Terpentinöl)	
D. P. a. P 44640 [1922]	L. Peufaillit und G. Austerweil	Erhitzen mit Kolophonium auf 135–180° unter Druck
D. P. a. P 43153 [1912] *F. P.* 545 368	L. Peufaillit	Erhitzen mit Tribromphenol u. s. w. auf 160°, Destillation nach Zusatz von Ätznatron (Nebenprodukt Alkohole)

Patent	Patentnehmer	Inhalt
		Darstellung von Bornylester u. s. w. aus Pinen.
D. P. a. H 37 298 [1906] *E. P.* 11248 [1908] *A. P.* 901 293	J. Hertkorn	Borsäurebornylester. Erhitzen von Terpentinöl mit Borsäureanhydrid und Alkohol auf 70–100°, dann 160–176°
D. P. a. A 16330 [1908] *F. P.* 392 159 *E. P.* 18049 [1908]	G. Austerweil	Erhitzen von Pinen mit organischen Säuren unter Kohlendioxyddruck; vgl. *Compt. rend. Acad. Sciences* 148, 1199
D. P. a. Z 5020 [1906] *F. P.* 379 430	O. Zeitschel	Bornylacetat. Man erhitzt Pinen mit äquimolekularer Menge Essigsäure auf 200° (Nebenprodukte Camphen, Dipenten u. a. m.)
D. R. P. 401 870 [1917]	L. Schmidt	Bornylacetat. Man kocht Pinen mit Borsäure und Essigsäureanhydrid oder mit Bortrioxyd und Eisessig
„ „ „ 406 768 [1917]	„	Man erhitzt Pinen mit Eisessig und Boressigsäureanhydrid (s. Pictet, *B.* 36, 2219 [1903])
F. P. 603 281 [1925]	V. Isajew	Benzoesäure(Salicylsäure-)bornylester. Man erhitzt Terpentinöl mit Benzoesäure(Salicylsäure-)alkylestern, Benzoesäure (Salicylsäure) und Floridin auf 170–180°
E. P. 174 032 [1921]	L. Peufaillit	Man erhitzt Terpentinöl mit Estern der Ameisensäure, Benzoesäure, Salicylsäure
D. R. P. 175 097 [1904] „ „ „ 178 934 [1904] *F. P.* 339 504 *E. P.* 26785 [1903] *A. P.* 779 377	*Heyden*	Man erhitzt Pinen mit aromatischen Oxycarbonsäuren (Salicylsäure) auf 130°
F. P. 592 213 *E. P.* 231 468 [1925]	Société Alsacienne de Prod. chimiques	Man erhitzt Terpentinöl mit o-Benzoylbenzoesäure auf 140°
D. R. P. 425 789 [1921] *F. P.* 528 445 u. „ „ 24400 [1920] *E. P.* 164 357 [1921]	L. Darasse, E. Darasse und L. Dupont	Bornyloxalat. Man erhitzt Terpentinöl mit Oxalsäure und Trichloräthylen (Tetrachlorkohlenstoff u. s. w.) auf 115–120°
D. R. P. 203 487 [1907] *F. P.* 393 478 *E. P.* 14408 [1908]	*Schering*	Bornyloxalat. Man erwärmt Pinen mit wasserfreier Oxalsäure und Aluminiumchlorid
F. P. 509 680 [1919]	L. und E. Darasse und L. Dupont	Erhitzen von Terpentinöl mit aliphatischen Dicarbonsäuren, besonders Sebazinsäure
D. P. a. F 47011 [1920] *F. P.* 510 002 u. „ „ 23207 u. *F. P.* 23960 *E. P.* 144 604 [1920] „ „ 158 523 [1920] „ „ 164 302 [1920] *A. P.* 1 415 340 *Schw. P.* 92 119	Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse	Bornyltetrachlorphthalat. Man erhitzt Pinen mit Tetrachlorphthalsäure in offenem Gefäß auf 140°, ev. unter Zusatz von Anisol u. s. w.
A. P. 1 429 342 [1921]	„	Bornyltetrabromphthalat. Man erhitzt Pinen mit Tetrabromphthalsäure
		Darstellung von Bornylestern, Borneol und Campher aus Pinen.
D. R. P. 134 553 [1900] *F. P.* 303 812 *E. P.* 14754 [1900] *A. P.* 698 761	The Ampère Electr. Chemical Co., Jersey	Man erhitzt Terpentinöl mit wasserfreier Oxalsäure auf 120–130°; vgl. *A. P.* 726 783
		Darstellung von Campher aus Pinen.
E. P. 274 [1876]	Kingzett und Ziegler	Oxydation mit Luft bei Gegenwart von Wasser
„ „ 21294 [1890]	W. W. Horn	Oxydation mit Ozon
F. P. 392 182	Le Roy	Behandlung mit Chlor und darauf mit Metallhydroxyden
„ „ 406 005	H. du Boistesselin und J. Verny	Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd, Peroxyden, Sulfomonopersäure in neutralem Lösungsmittel

Patent	Patentnehmer	Inhalt
Darstellung von Campher aus Borneol (Isoborneol).		
D. R. P. 161 523 [1904] *E. P.* 9008 [1905] *A. P.* 801 485	*Schering*	Oxydation von Isoborneol mit Luft bei etwa 175°; in Gegenwart von Kupfer; vgl. *B.* MASUMOTO, *Chem. Ztrlbl.* 1926, I, 1643
D. R. P. 166 722 [1904]	„	Oxydation von Borneol wie im *D. R. P.* 161 523
„ „ „ 203 848 [1907]	M. DENNSTEDT und F. HASSLER	Oxydation von Borneol (Isoborneol) mit Luft bei Gegenwart von Kohle oder Torf
E. P. 201 332 [1922]	SCHINDELMEISER	Oxydation von Borneol (Isoborneol) mit Luft und aktivierter Holzkohle (mit K_2CO_3 calciniert)
A. P. 1 597 877 [1920]	*Du Pont*	Oxydation von Isoborneol mit Luft und Oxyden des Vanadins, Molybdäns oder Chroms bei 275–325°
D. R. P. 307 380 [1916]	F. MÜLLER	Oxydation von Borneol mit Luft und einem Katalysator aus Hexaquochrompropionat
„ „ „ 217 555 [1908] *F. P.* 392 011 *E. P.* 18047 [1908] *A. P.* 979 247	G. AUSTERWEIL	Oxydation von Borneol (Isoborneol) mit Luft und Salpetersäure oder Vanadinsäure oder elektrolytisch bei Gegenwart dieser Säuren
D. R. P. 203 791 [1906] *F. P.* 385 352 *E. P.* 28036 [1907]	Dr. SCHMITZ & Co., Düsseldorf	Oxydation von Isoborneol-Natrium in Toluol mit Luft
D. R. P. 161 306 [1904] *F. P.* 353 065 *E. P.* 8297 [1905] *A. P.* 801 483	*Schering*	Oxydation von Borneol (Isoborneol) mit Ozon in Petroläther bei Gegenwart von Wasser; vgl. E. BRINER, TH. EGGER, H. PAILLARD, *Helv. Chim. Acta* 7, 1018 [1924]
„ „ 875 062	GLASER	Oxydation von Borneol elektrolytisch mit Kochsalz als Elektrolyt
D. R. P. 297 019 [1915]	*Ciba*	Oxydation von Isoborneol elektrolytisch bei Gegenwart von Permanganat und Natronlauge; vgl. *Ciba, F. P.* 387 539 [1907]
„ „ „ 177 290 [1904] *F. P.* 352 888 *E. P.* 28035 [1904]	*Boehringer*	Oxydation von Isoborneol mit Chlorwasser
D. R. P. 179 738 [1905]	„	Oxydation von Borneol mit Chlorwasser
„ „ „ 177 291 [1904] *F. P.* 352 888 *A. P.* 802 792	„	Oxydation von Isoborneol mit Chlor in Chloroformlösung
D. P. a. G 22079 [1905] *F. P.* 362 956 *E. P.* 2520 [1906]	*Ciba*	Oxydation von Isoborneol mit unterchlorigsauren Salzen, ev. bei Gegenwart von Mangan-, Nickel- und Kobaltverbindungen
A. P. 864 162 [ ]	GLASER	Oxydation von Borneol mit Hypochloriten
D. P. a. H 38309 [1906] *E. P.* 20050 [1908] *A. P.* 901 708	J. HERTKORN	Oxydation von Borneol (Isoborneol) mit Hypochloritlösung bei Gegenwart von Kupfer-, Eisen- oder Mangansulfat
D. R. P. 182 300 [1904] *F. P.* 365 974 *A. P.* 802 793	*Boehringer* *Heyden*	Oxydation von Isoborneol (Borneol) mit nitrosen Gasen; vgl. KACHLER, *A.* 159, 283 [1871].
D. R. P. 206 695 [1907]	A. SHUKOW	Oxydation von Isoborneol mit Camphernitrat, von Borneol mit Benzaldehydnitrat
F. P. 377 926	*Ciba*	Oxydation von Isoborneol mit Salpetersäure und Stickoxyden
D. R. P. 157 590 [1903] *F. P.* 341 513 *E. P.* 6652 [1904] *A. P.* 770 940	*Schering*	Oxydation von Isoborneol in Benzollösung mit Permanganatlösung; vgl. *Semmler B.* 33, 3430 [1900]
E. P. 5549 [1904]	J. C. RICHARDSON	Oxydation von Borneol (Isoborneol) mit Permanganat
D. R. P. 197 161 [1906]	*BASF*	Oxydation von Borneol in Benzollösung mit Permanganat und Schwefelsäure

Patent	Patentnehmer	Inhalt
D.R.P. 203 792 [1907]	Dr. SCHMITZ & CO., Düsseldorf	Man erhitzt Borneol (Isoborneol) mit Ätznatron und Mangandioxyd auf 250° oder mit Kupferoxyd (Nickeloxyd) und Kalk
D. P. a. F 25300 [1908] *F. P.* 389 071 *E. P.* 21946 [1907]	A. FRIEDEL, CH. WEIZMANN und *Clayton*	Oxydation von Isoborneol mit Chromsäure
E. P. 5513	O. FLORIZONE	Oxydation von Borneol mit Chromsäure
D. R. P. 250 743 [1911] *F. P.* 449 744 *E. P.* 24779 [1912]	C. RUDER & CO., Hamburg-Wandsbeck	Man erhitzt Borneol (Isoborneol) in indifferentem Lösungsmittel mit Chromsäuregemisch s. auch *A. P.* 1 607 453, *F. P.* 622 571, *E. P.* 258 462 [1926] von H. GAMMAY
D. R. P. 220 838 [1907] *F. P.* 383 558 *E. P.* 14550 [1907] *A. P.* 908 171	A. VERLEY, E. URBAIN und A. FEIGE	Man erhitzt Borneol (Isoborneol) in Tetrachlorkohlenstoff mit Bichromatmischung
D. R. P. 207 702 [1905] *F. P.* 385 700 *E. P.* 27927 [1907] *A. P.* 898 942	FRANZ FRITZSCHE & CO., Hamburg und VERONA CHEMICAL CO, Newark	Man erhitzt Borneol (Isoborneol) in einem Kohlenwasserstoff mit Kaliumpyrochromat und Schwefelsäure bei Gegenwart von Sulfanilsäure
E. P. 17573 [1906]	J. N. GOLDSMITH u. BR. XYLONITE CO.	Man erhitzt Isoborneol mit fein verteiltem Kupfer
D. R. P. 219 043 [1908] *F. P.* 398 361 *E. P.* 26708 [1908]	*Schering*	Nickelkatalysator, durch Ätznatron aktiv gemacht (s. auch *A. P.* 994 437 [1911] von *Schering*)
D. R. P. 219 044 [1908]	„	Geeigneter Nickelkatalysator
„ „ „ 271 147 [1908]	„	Dehydrierung von Borneol (Isoborneol) durch Erhitzen mit Nickel (Kobalt) in Paraffin, Xylol u. s. w.
„ „ „ 271 157 [1909]	„	Dehydrierung mit Nickel, das durch Ätznatron aktiviert ist, in Paraffin
F. P. 636 809 [1928]	SOC. NOBEL FRANÇAISE	Nickelkatalysator, der auf $CaCO_3$ niedergeschlagen ist.
D. R. P 408 811 [1923]	*BASF*	Erhitzen von Borneoldampf mit *Cu-Mg*-Legierung, die mit Kieselsäurelösung auf Bimsstein niedergeschlagen ist
F. P. 625 209 [1926]	H. GAMMAY, Stuttgart	Man löst Isoborneol in 10% Xylol und gibt zur siedenden Lösung 5% aktive Kohle und 5% Calciumhydroxyd hinzu.

Darstellung von Campher aus Isobornylestern.

Patent	Patentnehmer	Inhalt
D.R.P. 158 717 [1903]	*Schering*	Man oxydiert mit Chromsäure, bei etwa 90° (vgl. SCHRÖTTER, *Monatsh. Chem.* **1881**, 227)
A. P. 1 518 732	J. EBERT	Man erhitzt mit Natronlauge und Mangandioxyd, ev. unter Druck auf etwa 160–180°

Reinigung von Campher u. s. w.

Patent	Patentnehmer	Inhalt
D. R. P. 164 507 [1904]	A. HESSE	Man löst in 65–70% iger Schwefelsäure, schüttelt aus dem Filtrat Verunreinigungen mit Benzol aus und fällt mit Wasser
„ „ „ 397 528 [1922]	C. A. BIGOT und A. CH. EHLERS	Erhitzen von Campher im Sandbad, das calcinierten Borax enthält
A. P. 1 401 709 [1920]	*Du Pont*	Erhitzen mit Salzen organischer Säuren
„ „ 1 468 371 „ „ 1 468 377 „ „ 1 482 899 „ „ 1 468 097 [1918]	„	Erhitzen von Campher unter bestimmten Bedingungen
D. R. P. 87614 [1894]	W. SCHMIDT	Reinigung mit Benzinlösung
„ „ „ 92992 [1896]	„	Reinigung mit Schwefelkohlenstoff, Chloroform
E. P. 150 654 [1920] *A. P.* 1 613 218	BRÉGEAT CORP. OF AMERICA, Wilmington	Wiedergewinnung von Campher aus Gasgemischen

Roh- und Zwischenprodukte der Campherherstellung.

Terpentinöl. Es dient als Ausgangsmaterial und besteht zum größten Teil aus dem gewöhnlichen Pinen, α-Pinen. Reines α-Pinen hat folgende Konstanten: Kp_{760} 156°; D^0 0,8767; D^{10} 0,8685; D^{20}_4 0,8598; n_D^{25} 1,4648; $[\alpha]_D \pm 50°$. Die wichtigsten Handelsöle sind:

Amerikanisches Terpentinöl (aus Pinus palustris heterophylla und echinata). *D* 0,865—0,870. Drehung meist +13° bis +14°. 85% des Öles gehen zwischen 155—163° über. Löslich in 5 Tl. 90%igem Alkohol.

Französisches Terpentinöl (aus Pinus pinaster). *D* 0,865—0,876. Drehung —20 bis —40°. 80% des Öles sieden zwischen 155—165°. Löslich in 7 Tl. 90%igem Alkohol.

Österreichisches (Neustädter) Terpentinöl (aus Pinus laricio var. austriaca). *D* 0,865—0,872. Drehung —36° bis —39°. 80% des Öles gehen bis 165° über. Löslich in 6 Tl. 90%igem Alkohol.

Griechisches Terpentinöl (aus Pinus halepensis). *D* 0,861—0,866. Drehung +35° bis +40°. 90% des Öles gehen bis 160° über.

Das letztgenannte Öl ist das beste Ausgangsmaterial für die Camphersynthese, da es zu etwa 90% aus Pinen besteht; dann folgt das französische Öl; an letzter Stelle kommen amerikanisches und österreichisches Öl. Ganz unbrauchbar sind die sog. Kienöle, die durch trockene Destillation von Kiefernwurzeln und -holzteilen entstehen und hie und da zur Verfälschung von Terpentinöl dienen. Jedoch kann man gewisse Fraktionen des Sulfat-Terpentinöls, eines Nebenproduktes der nordischen Zellstoffabrikation nach dem Sulfatverfahren, durch geeignete Vorbehandlung auf brauchbares Pinen verarbeiten. Das Terpentinöl muß sorgfältig vor der Einwirkung der Luft und Feuchtigkeit geschützt und im Schatten gelagert werden, da es sonst zum Teil verharzt und sauer wird. Es wird vor der Verarbeitung durch Destillation gereinigt, nachdem es mit Calciumchlorid oder Natriumsulfat getrocknet worden ist. Die Destillation muß auf das sorgfältigste und mit vorzüglich wirkenden Rektifikationsapparaten vorgenommen werden, und nur der zwischen 156 und 161° übergehende Anteil des Terpentinöls kann für die weitere Verarbeitung benutzt werden. Der Vorlauf und die Rückstände werden als Lösungsmittel bzw. in der Lackindustrie für Bohnermasse, Schuhputzmittel u. s. w. verwertet. Weiteres über Terpentinöl s. d.

Pinenchlorhydrat, Bornylchlorid, krystallisiert in Blättern von campherartigem Geruch und schwach gewürzhaftem Geschmack. Schmilzt in reinem Zustande bei 130—131°, gewöhnlich um 125°. *Kp* 207—208°. Ist schon bei Zimmertemperatur sehr flüchtig. Löslich in Äther und in etwa 3 Tl. Alkohol. Die Drehung schwankt je nach dem Ausgangsmaterial.

Zur Darstellung wird die zwischen 156° und 161° siedende Terpentinölfraktion bei etwa 15° mit absolut trockenem Salzsäuregas behandelt. Da die Reaktion exotherm verläuft, ist gute Außenkühlung mit Wasser erforderlich. Die Umsetzung wird in Saturatoren aus Kupfer ausgeführt, die ein starkes Rührwerk enthalten sowie einen Doppelmantel. Wenn der Chlorwasserstoff nicht mehr absorbiert wird, was man in der Praxis daran erkennt, daß eine entnommene Probe in einer Kochsalzlösung von bestimmtem *spez. Gew.* schwimmt, aber weder darauf noch darunter, entleert man die breiige Masse in die Ausfriergefäße, die ähnlich wie die Saturatoren gebaut, jedoch zum Kippen eingerichtet sind. Hier wird das Reaktionsprodukt auf 0° abgekühlt, um die Ausscheidung von Pinenchlorhydrat möglichst vollständig zu gestalten. Dieses wird dann entweder auf Nutschen, die mit säurefesten Filtersteinen ausgekleidet sind, oder besser mittels kupferner Zentrifugen abfiltriert. 100 *kg* destilliertes Terpentinöl geben etwa 70 *kg* Pinenchlorhydrat und 50 *kg* ölige Mutterlaugen, die noch eine gewisse Menge Pinenchlorhydrat enthalten. Dieses läßt sich gemäß den Angaben des *E. P.* 18297 [1895] von J. CH. RICHARDSON durch fraktionierte Destillation des mit Sodalösung vorbehandelten Öls mit Wasserdampf daraus gewinnen. Die zuerst übergehenden Anteile bis zum *spez. Gew.* von etwa 0,930

Patent	Patentnehmer	Inhalt
D.R.P. 203 792 [1907]	Dr. SCHMITZ & Co., Düsseldorf	Man erhitzt Borneol (Isoborneol) mit Ätznatron und Mangandioxyd auf 250° oder mit Kupferoxyd (Nickeloxyd) und Kalk
D. P. a. F 25300 [1908] *F. P.* 389 071 *E. P.* 21946 [1907]	A. FRIEDEL, CH. WEIZMANN und *Clayton*	Oxydation von Isoborneol mit Chromsäure
E. P. 5513	O. FLORIZONE	Oxydation von Borneol mit Chromsäure
D. R. P. 250 743 [1911] *F. P.* 449 744 *E. P.* 24779 [1912]	C. RUDER & Co., Hamburg-Wandsbeck	Man erhitzt Borneol (Isoborneol) in indifferentem Lösungsmittel mit Chromsäuregemisch s. auch *A. P.* 1 607 453, *F. P.* 622 571, *E. P.* 258 462 [1926] von H. GAMMAY
D. R. P. 220 838 [1907] *F. P.* 383 558 *E. P.* 14550 [1907] *A. P.* 908 171	A. VERLEY, E. URBAIN und A. FEIGE	Man erhitzt Borneol (Isoborneol) in Tetrachlorkohlenstoff mit Bichromatmischung
D. R. P. 207 702 [1905] *F. P.* 385 700 *E. P.* 27927 [1907] *A. P.* 898 942	FRANZ FRITZSCHE & Co., Hamburg und VERONA CHEMICAL CO., Newark	Man erhitzt Borneol (Isoborneol) in einem Kohlenwasserstoff mit Kaliumpyrochromat und Schwefelsäure bei Gegenwart von Sulfanilsäure
E. P. 17573 [1906]	J. N. GOLDSMITH u. BR. XYLONITE CO.	Man erhitzt Isoborneol mit fein verteiltem Kupfer
D. R. P. 219 043 [1908] *F. P.* 398 361 *E. P.* 26708 [1908]	*Schering*	Nickelkatalysator, durch Ätznatron aktiv gemacht (s. auch *A. P.* 994 437 [1911] von *Schering*)
D. R. P. 219 044 [1908]	"	Geeigneter Nickelkatalysator
" " " 271 147 [1908]	"	Dehydrierung von Borneol (Isoborneol) durch Erhitzen mit Nickel (Kobalt) in Paraffin, Xylol u. s. w.
" " " 271 157 [1909]	"	Dehydrierung mit Nickel, das durch Ätznatron aktiviert ist, in Paraffin
F. P. 636 809 [1928]	SOC. NOBEL FRANÇAISE	Nickelkatalysator, der auf $CaCO_3$ niedergeschlagen ist.
D. R. P 408 811 [1923]	*BASF*	Erhitzen von Borneoldampf mit *Cu-Mg*-Legierung, die mit Kieselsäurelösung auf Bimsstein niedergeschlagen ist
F. P. 625 209 [1926]	H. GAMMAY, Stuttgart	Man löst Isoborneol in 10% Xylol und gibt zur siedenden Lösung 5% aktive Kohle und 5% Calciumhydroxyd hinzu.

Darstellung von Campher aus Isobornylestern.

Patent	Patentnehmer	Inhalt
D.R.P. 158 717 [1903]	*Schering*	Man oxydiert mit Chromsäure, bei etwa 90° (vgl. SCHRÖTTER, *Monatsh. Chem.* **1881**, 227)
A. P. 1 518 732	J. EBERT	Man erhitzt mit Natronlauge und Mangandioxyd, ev. unter Druck auf etwa 160–180°

Reinigung von Campher u. s. w.

Patent	Patentnehmer	Inhalt
D. R. P. 164 507 [1904]	A. HESSE	Man löst in 65–70%iger Schwefelsäure, schüttelt aus dem Filtrat Verunreinigungen mit Benzol aus und fällt mit Wasser
" " " 397 528 [1922]	C. A. BIGOT und A. CH. EHLERS	Erhitzen von Campher im Sandbad, das calcinierten Borax enthält
A. P. 1 401 709 [1920]	*Du Pont*	Erhitzen mit Salzen organischer Säuren
" " 1 468 371 " " 1 468 377 " " 1 482 899 " " 1 468 097 [1918]	"	Erhitzen von Campher unter bestimmten Bedingungen
D. R. P. 87614 [1894]	W. SCHMIDT	Reinigung mit Benzinlösung
" " " 92992 [1896]	"	Reinigung mit Schwefelkohlenstoff, Chloroform
E. P. 150 654 [1920] *A. P.* 1 613 218	BRÉGEAT CORP. OF AMERICA, Wilmington	Wiedergewinnung von Campher aus Gasgemischen

Roh- und Zwischenprodukte der Campherherstellung.

Terpentinöl. Es dient als Ausgangsmaterial und besteht zum größten Teil aus dem gewöhnlichen Pinen, α-Pinen. Reines α-Pinen hat folgende Konstanten: Kp_{760} 156°; D^{0} 0,8767; D^{10} 0,8685; D^{20}_{4} 0,8598; n^{25}_{D} 1,4648; $[\alpha]_D \pm 50°$. Die wichtigsten Handelsöle sind:

Amerikanisches Terpentinöl (aus Pinus palustris heterophylla und echinata). *D* 0,865—0,870. Drehung meist +13° bis +14°. 85% des Öles gehen zwischen 155—163° über. Löslich in 5 Tl. 90%igem Alkohol.

Französisches Terpentinöl (aus Pinus pinaster). *D* 0,865–0,876. Drehung −20 bis −40°. 80% des Öles sieden zwischen 155–165°. Löslich in 7 Tl. 90%igem Alkohol.

Österreichisches (Neustädter) Terpentinöl (aus Pinus laricio var. austriaca). *D* 0,865—0,872. Drehung —36° bis —39°. 80% des Öles gehen bis 165° über. Löslich in 6 Tl. 90%igem Alkohol.

Griechisches Terpentinöl (aus Pinus halepensis). *D* 0,861—0,866. Drehung +35° bis +40°. 90% des Öles gehen bis 160° über.

Das letztgenannte Öl ist das beste Ausgangsmaterial für die Camphersynthese, da es zu etwa 90% aus Pinen besteht; dann folgt das französische Öl; an letzter Stelle kommen amerikanisches und österreichisches Öl. Ganz unbrauchbar sind die sog. Kienöle, die durch trockene Destillation von Kiefernwurzeln und -holzteilen entstehen und hie und da zur Verfälschung von Terpentinöl dienen. Jedoch kann man gewisse Fraktionen des Sulfat-Terpentinöls, eines Nebenproduktes der nordischen Zellstoffabrikation nach dem Sulfatverfahren, durch geeignete Vorbehandlung auf brauchbares Pinen verarbeiten. Das Terpentinöl muß sorgfältig vor der Einwirkung der Luft und Feuchtigkeit geschützt und im Schatten gelagert werden, da es sonst zum Teil verharzt und sauer wird. Es wird vor der Verarbeitung durch Destillation gereinigt, nachdem es mit Calciumchlorid oder Natriumsulfat getrocknet worden ist. Die Destillation muß auf das sorgfältigste und mit vorzüglich wirkenden Rektifikationsapparaten vorgenommen werden, und nur der zwischen 156 und 161° übergehende Anteil des Terpentinöls kann für die weitere Verarbeitung benutzt werden. Der Vorlauf und die Rückstände werden als Lösungsmittel bzw. in der Lackindustrie für Bohnermasse, Schuhputzmittel u. s. w. verwertet. Weiteres über Terpentinöl s. d.

Pinenchlorhydrat, Bornylchlorid, krystallisiert in Blättern von campherartigem Geruch und schwach gewürzhaftem Geschmack. Schmilzt in reinem Zustande bei 130—131°, gewöhnlich um 125°. *Kp* 207—208°. Ist schon bei Zimmertemperatur sehr flüchtig. Löslich in Äther und in etwa 3 Tl. Alkohol. Die Drehung schwankt je nach dem Ausgangsmaterial.

Zur Darstellung wird die zwischen 156° und 161° siedende Terpentinölfraktion bei etwa 15° mit absolut trockenem Salzsäuregas behandelt. Da die Reaktion exotherm verläuft, ist gute Außenkühlung mit Wasser erforderlich. Die Umsetzung wird in Saturatoren aus Kupfer ausgeführt, die ein starkes Rührwerk enthalten sowie einen Doppelmantel. Wenn der Chlorwasserstoff nicht mehr absorbiert wird, was man in der Praxis daran erkennt, daß eine entnommene Probe in einer Kochsalzlösung von bestimmtem *spez. Gew.* schwimmt, aber weder darauf noch darunter, entleert man die breiige Masse in die Ausfriergefäße, die ähnlich wie die Saturatoren gebaut, jedoch zum Kippen eingerichtet sind. Hier wird das Reaktionsprodukt auf 0° abgekühlt, um die Ausscheidung von Pinenchlorhydrat möglichst vollständig zu gestalten. Dieses wird dann entweder auf Nutschen, die mit säurefesten Filtersteinen ausgekleidet sind, oder besser mittels kupferner Zentrifugen abfiltriert. 100 *kg* destilliertes Terpentinöl geben etwa 70 *kg* Pinenchlorhydrat und 50 *kg* ölige Mutterlaugen, die noch eine gewisse Menge Pinenchlorhydrat enthalten. Dieses läßt sich gemäß den Angaben des *E. P.* 18297 [1895] von J. Ch. Richardson durch fraktionierte Destillation des mit Sodalösung vorbehandelten Öls mit Wasserdampf daraus gewinnen. Die zuerst übergehenden Anteile bis zum *spez. Gew.* von etwa 0,930

enthalten kein Pinenchlorhydrat, aber aus den schweren übergehenden Produkten (*spez. Gew.* 0,935—0,960) kann man durch Abkühlen noch Chlorhydrat gewinnen. Aus 50 *kg* Mutterlauge werden etwa 6—8 *kg* reines Pinenchlorhydrat abgeschieden. Man kann die Abscheidung auch durch Destillation im Vakuum bewirken, wobei man bei etwa 16 *mm* Druck die bis 110° übergehenden Anteile entfernt und aus dem höher siedenden Rückstande dann das Pinenchlorhydrat durch Abkühlen gewinnt. Im Durchschnitt erhält man also eine Gesamtausbeute an Pinenchlorhydrat von 76—78% des angewendeten Terpentinöls.

In der Praxis dürfte man aber von einer Isolierung des in den Mutterlaugen gelösten Pinenchlorhydrates absehen und, wie folgt, arbeiten. Ein Teil der Pinenchlorhydrat-Mutterlaugen wird zum Verdünnen des frischen Terpentinöls benutzt, das mit Chlorwasserstoff in Pinenchlorhydrat verwandelt wird. Ein anderer Teil wird mit Kresol oder Stearinsäure und Ätznatron, wie dies bei der Herstellung von Camphen beschrieben ist, entchlort. Aus dem so erhaltenen Gemisch von Kohlenwasserstoffen wird das Camphen unter Benutzung einer sehr wirksamen Kolonne herausdestilliert und der Rest als Terpentinöl, entcamphert verwertet. Im *Schw. P.* 123 164 der *I. G.* sind Verfahren angegeben, um den Geruch dieses entcampherten Terpentinöls durch Behandeln mit Schwefelsäure, Alkalilauge und Kupfer zu verbessern.

Camphen ist der einzige natürlich vorkommende feste Kohlenwasserstoff der Terpenreihe. Es bildet eine weiche, campherartig riechende Krystallmasse. *Schmelzp.* 55°, meist 48—50°; Kp_{760} 158—150°; D_4^{54} 0,84224; n_D^{54} 1,45514. Existiert in rechtsdrehender, linksdrehender und inaktiver Form. Höchst gefundene Drehung: $[\alpha]_D^{17}$ + 103,89° (in Äther; $p = 9{,}67$). d-Camphen findet sich im Zypressenöl, süßen Orangenblütenöl, Ingweröl, Muskatnußöl, Campher-, Eucalyptus-, Spiköl, l-Camphen im Öl von Abies sibirica, Citronell-, Citronen-, Neroli-, Bergamott-, Baldrian- und Kessoöl. Camphen entsteht aus Bornylchlorid und Isobornylchlorid durch Abspaltung von Chlorwasserstoff, aus Borneol durch Erhitzen mit Kaliumbisulfat auf 200° (WALLACH, *A.* **230**, 240 [1885]), aus Isoborneol durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (BERTRAM und WALBAUM, *Journ. prakt. Chem.* **49**, 8 [1894]), aus sog. Camphenhydrat durch Behandlung mit warmen, verdünnten Mineralsäuren (ASCHAN, *B.* **41**, 1093 [1908]). Mit Chlorwasserstoff vereinigt sich Camphen leicht zu Isobornylchlorid (*Schmelzp.* etwa 157°), während bei sehr niedriger Temperatur das unbeständige Camphenhydrochlorid (*Schmelzp.* 125—127°) entsteht, das leicht in Isoborneol übergeht (MEERWEIN und VAN EMSTER, *B.* **53**, 1821 [1920]; **55**, 2500 [1922]). Mit Eisessig und Schwefelsäure entsteht Isobornylacetat (BERTRAM, *D. R. P.* 67255).

Zur Herstellung von Camphen aus Pinenchlorhydrat ist ein gutes Verfahren das Erhitzen mit Phenolalkali. Man trägt in 100 Tl. geschmolzenes Phenol 75 Tl. Ätzkali ein, erwärmt bis zur Lösung und destilliert durch vorsichtiges Erhitzen auf etwa 180° das gebildete Wasser ab. Dann kühlt man, gibt 100 Tl. Pinenchlorhydrat hinzu, kocht 3—4^h und destilliert das Camphen ab. Man entfernt mitübergegangenes Phenol durch Behandlung mit Natronlauge, filtriert das Camphen ab, trocknet und destilliert es. Vom Rohprodukt (65—72 Tl.) gehen 45—60 Tl. bei 155—160° über (REYCHLER, *Bull. Soc. chim. France* [3] **15**, 371; *B.* **29**, 696 [1897]; ULLMANN, a. a. O., S. 232). Das Verfahren ist mannigfachen Modifikationen unterworfen worden (s. die *D. R. P.* 264 246, 189 867, 206 619, 230 671, 418 057 u. a., S. 69). Vorteilhaft scheint der Ersatz des Phenols durch Kresole zu sein, weil sie ein größeres Lösungsvermögen für Pinenchlorhydrat besitzen (PARISELLE, *Compt. rend. Acad. Sciences* **176**, 1901 [1923]) und billiger sind. Wichtig ist, daß das hier angegebene Verfahren ein völlig chlorfreies Camphen liefert; die spätere Entfernung des Chlors würde erheblichen Schwierigkeiten begegnen. Die Ausbeuten dürften auch im großen 95—97% erreichen; s. auch *D. R. P.* 230 671, Beispiel 1, und *D. R. P.* 264 246.

Von großer technischer Wichtigkeit ist ferner das von K. STEPHAN (*Schering*, *D. R. P.* 153 924) angegebene Verfahren, wonach Pinenchlorhydrat mit $^1/_2$ *Mol.* Seife

bzw. Stearinsäure und wässeriger 45%iger Natronlauge unter Druck auf 210—220° während 20h erhitzt wird. Technisch wird das Verfahren derart durchgeführt, daß man ein Gemisch von Stearinsäure, Pinenchlorhydrat und Natronlauge in einem FREDERKING-Rührautoklaven, der mit überhitztem Wasser geheizt wird, in Reaktion bringt. Nach erfolgter Umsetzung wird angesäuert, das Camphen mit Dampf abgetrieben und die zurückgewonnene Stearinsäure nach dem Filtrieren und Waschen wieder in den Betrieb zurückgegeben. Das so gewonnene Camphen wird dann durch fraktionierte Destillation unter Verwendung von eisernen Kolonnen gereinigt.

Zahlreiche andere Verfahren zur Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem Pinenchlorhydrat sind aus der Patentliste S. 68 zu ersehen. Man hat so ziemlich alle erdenkbaren, chlorwasserstoffabspaltenden Mittel mit dem Pinenchlorhydrat in Reaktion gebracht und oft fast quantitative Ausbeute an chlorfreiem Camphen erzielt. Erwähnt sei hier nur noch die Darstellung von Camphen mittels Anilins. Es entsteht zunächst aus den Komponenten Bornylanilin, das beim Erhitzen mit dem gebildeten Anilinchlorhydrat in Camphen und Anilin zerfällt (F. ULLMANN und A. SCHMID, *B.* **43**, 3202 [1910]; *Agfa, D.R.P.* 205850; vgl. LAUTH und OPPENHEIM, *Bull. Soc. chim. France* **1867**, 7). Ausbeute 96%.

Borneol und *Isoborneol* sind diastereomere Alkohole; jeder existiert in einer l-, d- und dl-Form. Da besonders Borneol in der Natur vorkommt, so wird es unter Riechstoffe, s. d., eingehend behandelt werden. Hier seien nur die wesentlichsten Unterschiede der beiden Verbindungen hervorgehoben. Der *Schmelzp.* des Borneols liegt bei 203—204°, der des Isoborneols bei 212—214°. Isoborneol sublimiert wesentlich leichter als Borneol. Nur von letzterem konnte der *Kp* (etwa 212°) bestimmt werden. Die Löslichkeit des Borneols in Benzol bei 0° beträgt 1:6½—7, bei 20° 1:4½; die entsprechenden Zahlen für Isoborneol sind 1:2½—3 und 1:1½—2. Auch in Petroläther ist Isoborneol leichter löslich als das Isomere. Die Phenylurethane beider Verbindungen schmelzen bei 138—139°; die Chloralverbindung des Isoborneols ist flüssig, die des Borneols fest (*Schmelzp.* 55—56°); die Bromalverbindung des Isoborneols schmilzt bei 72°, die des Borneols bei 98—99°. Alle diese Substanzen geben bei der Verseifung mit alkoholischem Kali die ursprünglichen Alkohole zurück. Das p-Nitrobenzoat des Borneols schmilzt bei 137°, das des Isoborneols bei 129°. Mit verdünnter Schwefelsäure bildet Isoborneol Camphen, mit Schwefelsäure und Methyl- oder Äthylalkohol Isobornylmethyl- bzw. -äthyläther, während Borneol von diesen Reagenzien nicht angegriffen wird. Bornylmethyläther ist krystallinisch, Isobornylmethyläther ölig. Isobornylacetat ist flüssig (Kp_{13} 107°), Bornylacetat fest (*Schmelzp.* 29°; Kp_{15} 106—107°). Reines Isoborneol gibt mit reiner *konz.* Salpetersäure niemals nitrose Gase, während solche Borneol stets reichlich, wenn auch oft erst nach einiger Zeit liefert. Mit Phosphorpentachlorid geben beide Alkohole wesentlich Isobornylchlorid. Durch Kochen mit Natrium in einem hochsiedenden Lösungsmittel wird Isoborneol in Borneol übergeführt. Bestimmung von Borneol und Isoborneol s. A. HESSE, *B.* **39**, 1139 [1906]; vgl. PERKIN, *Journ. chem. Soc. London* **83**, 1367 [1903]; BERTRAM und WALBAUM, *Journ. prakt. Chem.* [2] **49**, 1 [1894].

Als Zwischenprodukt für die Herstellung von Campher hat hauptsächlich Isoborneol Interesse. Es wird technisch durch Verseifung von Isobornylacetat (s. u.) bzw. Isobornylformiat mit der berechneten Menge Natronlauge gewonnen, wobei die zur Herstellung des Isobornylesters benutzte Essigsäure bzw. Ameisensäure als Natriumsalz quantitativ wieder gewonnen wird.

Darstellung von Isobornylacetat (BERTRAM, *D. R. P.* 67255; BERTRAM und WALBAUM, *Journ. prakt. Chem.* [2] **49**, 10 [1894]). Man löst 100 Tl. Camphen in 200—300 Tl. Eisessig, erwärmt auf 50° und versetzt mit 10 Tl. 80%iger Schwefelsäure, digeriert einige Stunden bei 50—60° und fällt das Isobornylacetat mit Wasser aus. Man wäscht es mit Sodalösung und reinigt es durch Destillation mit Wasserdampf oder durch Vakuumdestillation. Zur Verseifung kocht man den Ester mit alkoholischem Kali. Das Isoborneol wird mit Wasserdampf übergetrieben oder im Vakuum destilliert.

Bei der Durchführung dieses Verfahrens wird man sich zweckmäßig der im *D. R. P.* 207 156 von A. VERLEY, E. URBAIN und A. FEIGE, Paris, angegebenen Modifikation bedienen. Darnach werden zu 450 Tl. Schwefelsäure von 66—60% 100 Tl. Camphen und 100 Tl. Eisessig hinzugefügt und bei 20—30° intensiv gemischt. Nach beendigter Umsetzung scheidet sich das gebildete Isobornylacetat ab, während die Schwefelsäure, welche noch geringe Mengen von Essigsäure enthält, von neuem wieder benutzt werden kann. In der Praxis benutzt man statt Essigsäure Ameisensäure, geht also über Isobornylformiat und nicht über Isobornylacetat. Die Ameisensäure ist nicht nur, bezogen auf die Gewichtseinheit, billiger als Essigsäure, sondern man verbraucht auch wegen des niedrigeren *Mol.-Gew.* etwa $^1/_3$ weniger als von der Essigsäure.

Während nach den vorstehenden Verfahren in vorzüglicher Ausbeute das Isobornylacetat gewonnen werden kann, liefert das nachstehende Verfahren von L. SCHMIDT nur etwa 65—70% an reinem Ester. Das SCHMIDTsche Verfahren hat aber den großen Vorteil, den Umweg über Camphen zu vermeiden und rektifiziertes Terpentinöl als Ausgangsmaterial zu benutzen. Es dürfte wohl die zweckmäßigste heute bekannte Methode zur Herstellung von Isobornylacetat und dadurch auch das theoretisch einfachste Verfahren zur Gewinnung von synthetischem Campher darstellen.

Nach dem Verfahren von L. SCHMIDT (*D. R. P.* 401 870) erhält man aus Pinen eine hohe Ausbeute an Bornyl(Isobornyl)acetat, ohne daß Harzbildung eintritt oder unerwünschte Nebenprodukte entstehen, wenn man Terpentinöl mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Borsäure u. s. w. erhitzt. Man kocht z. B. 136 *kg* Pinen oder Terpentinöl mit 90 *kg* Eisessig und 10 *kg* Bortrioxyd am Rückflußkühler, bis der Estergehalt nicht mehr zunimmt. Dann wäscht man das Produkt mit Wasser, destilliert den Ester im Vakuum ab und verseift ihn. Man erhält reines Borneol + Isoborneol vom *Schmelzp.* 199°. Oder man erhitzt 136 *kg* Pinen (Terpentinöl) mit 44 *kg* Metaborsäure und 60 *kg* Essigsäureanhydrid mehrere Stunden auf dem Wasserbade, zersetzt überschüssiges Essigsäureanhydrid mit Wasser, fraktioniert das Bornylacetat und verseift es wie oben.

Herstellung von Campher.

1. Wie aus dem Schema S. 66 ersichtlich, gelingt es, sowohl Camphen direkt, als auch Isoborneol zu Campher zu oxydieren.

Die Oxydation des Camphens zu Campher (vgl. BERTHELOT, *Compt. rend. Acad. Sciences* **47**, 266; *A.* **110**, 367 [1859]) kann mit Chromsäuregemisch ausgeführt werden, wie es bereits RIBAN tat (*Bull. Soc. chim. France* [2] **24**, 17 [1875]; vgl. KACHLER und SPITZER, *A.* **200**, 356 [1889]). Die Ausbeuten sind bei richtiger Durchführung ganz vorzüglich. Wichtig ist, für eine außerordentlich innige Mischung des Camphens mit der Oxydationslauge zu sorgen. Dies kann durch geeignete Intensiv-Rührwerke geschehen oder mittels Homogenisatoren, deren Wirkungsweise bei Milch eingehend beschrieben ist.

Zu einer Lösung von 145 Tl. Kaliumbichromat in 1400 Tl. Wasser werden 240 Tl. Schwefelsäure und 100 Tl. Camphen hinzugefügt und unter intensivem Rühren erwärmt. Man hält die Temperatur während 1^h auf 80—85° und steigert sie dann langsam innerhalb 6^h auf 97° und hält sie dann weitere $5-6^h$ auf 98 100°. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Chromsäure bis auf etwa 3% verschwunden. Nach dem Abkühlen wird der ausgeschiedene Campher filtriert, gewaschen und zentrifugiert. Man erhält etwa 94—96 Tl. vom *Kp* 156—165°. Die anfallende Chromlauge wird auf etwa die Hälfte eingedampft und durch Einleiten von SO_2 nicht nur die vorhandene Chromsäure reduziert, sondern auch die grüne Lauge in die violette Modifikation verwandelt, aus der sich der Chromalaun innerhalb kurzer Zeit, besonders bei Gegenwart eines Überschusses von SO_2, ausscheidet (450 Tl., d. s. 91% d. Th.). Aus der Lauge wird zweckmäßig das vorhandene Chrom mit Soda oder Magnesia als Chromhydroxyd ausgefällt.

Man kann natürlich auch mittels Natriumbichromates und Schwefelsäure die Oxydation vornehmen und die anfallende Chromilauge wieder elektrolytisch oxydieren (s. Alizarin, Bd. I, 200) oder die Chromilauge nach geeigneter Konzentration und teilweiser Neutralisation zum Gerben (s. Gerberei) verwenden. Das Verfahren wurde von *Schering* und wird z. Z. wieder von der *I. G.* in Gersthofen in sehr

großem Maßstabe technisch ausgeführt, da die Umwandlung des Camphens in Campher sehr gut geht. Die anfallende Chromilauge wird in Gersthofen sorgfältig gereinigt und wieder elektrolytisch oxydiert, was natürlich nur bei billigen Strompreisen rentabel durchführbar ist. Auch in der spanischen Campherfabrik (s. S. 67), die über Isoborneol arbeitet, wird vorstehendes Verfahren benutzt. Auch die Verwertung der Lauge in Form von Chromalaun fand in kleinerem Maßstabe statt. Jedoch hatte der so gewonnene Chromalaun immer einen ganz schwachen Geruch nach Campher. Zudem mußten große Kapitalien investiert werden, da die Krystallisation des handelsüblichen großkrystallinischen Chromalauns sehr lange Zeit erfordert. Da auf 1 Tl. Campher etwa 5 Tl. Chromalaun anfallen, so stieß der regelmäßige Absatz dieser Mengen zu befriedigenden Preisen bei einer Großfabrikation auf Schwierigkeiten.

Die Oxydation von d-Isoborneol zu d-Campher (DE MONTGOLFIER, *Ann. Chim.* [5] **14**, 29 [1878]; HALLER, ebenda [6] **27**, 421 [1892]), von dl-Isoborneol zu dl-Campher (BERTRAM und WALBAUM, *Journ. prakt. Chem.* [2] **49**, 10 [1894]; E. BECKMANN, ebenda [2] **55**, 39 [1897]) wurde mit Salpetersäure ausgeführt, die des dl-Isoborneols auch mit Chromsäure (BERTRAM und WALBAUM). Seitdem ist fast jedes nur mögliche Oxydationsmittel angewendet bzw. vorgeschlagen worden, so nitrose Gase, Permanganat, Chlor und Hypochlorite, Luft und Ozon bei Gegenwart von Katalysatoren, elektrolytische Oxydation u. s. w. (s. Patentliste S. 73). Von all diesen Verfahren haben sich aber außer Chromsäure (s. o.) anscheinend nur zwei in der Praxis als ökonomisch bewährt, die Behandlung mit einem Kalk-Kupfer-Oxyd-Katalysator, die *Schering* anwendet, und die Oxydation mit Chlor, die *Boehringer* benutzt (vgl. *D. R. P.* 177 290, 177 291). Im ersten Falle wird das Isoborneol mit dem Katalysator erhitzt (vgl. *D. R. P.* 219 043, 219 044); es entwickelt sich Wasserstoff, der an aktive Kohle die geringen Mengen Campher, die er gelöst enthält, abgibt und nachher ins Freie entweicht. Er kann auch zweckmäßig bei Gegenwart von wenig Lösungsmittel gearbeitet werden; es findet also eigentlich keine Oxydation, sondern eine Dehydrierung statt. Nach erfolgter Dehydrierung wird die Masse, die aus Campher und beträchtlichen Mengen von Katalysator besteht, in Aluminiumapparaten unter Zusatz von hochsiedendem Paraffinöl in Aluminiumapparate übersublimiert (s. Sublimation).

Boehringer schüttelt nach dem 2. Verfahren eine Lösung von 15,4 *kg* Isoborneol in 16 *kg* Benzol mit einer Lösung von 7,1 *kg* Chlor in 900 *l* Wasser und erhält nach dem Abdestillieren des Benzols fast quantitativ Campher, der nur Spuren von Chlor enthält.

Trotzdem die Oxydation von Camphen zu Campher mit Chromsäure sehr gut verläuft, hat man es verschiedentlich für zweckmäßiger befunden, das Camphen in Isobornylacetat zu verwandeln und dieses zu Isoborneol zu verseifen. Letzteres wird von *Schering* katalytisch zu Campher dehydriert, während *Boehringer* es mit Chlor oxydiert, wobei nur die leicht verwertbare Salzsäure als Nebenprodukt anfällt.

2. Das Verfahren der SOCIÉTÉ ALSACIENNE DE PRODUITS CHIMIQUES der Campherdarstellung unterscheidet sich prinzipiell von dem der Firmen *Schering* und *Boehringer*. Es benutzt nicht Pinenchlorhydrat und Camphen als Zwischenprodukte, sondern stellt direkt aus Pinen Bornylester dar, die durch Verseifung Borneol geben, das durch Oxydation in Campher übergeführt wird. Man berührt also auf dem Wege vom Pinen zum Campher mehrere Zwischenstationen nicht. Eine ganze Reihe von Säuren ist auf ihre Fähigkeit, mit Pinen Bornylester zu liefern, untersucht worden, zuerst die Oxalsäure (AMPÈRE ELECTRO-CHEMICAL CO., *D. R. P.* 134 553), dann aromatische Oxysäuren wie Salicylsäure (TARDY, *Journ. Pharm. Chim.* [6] **20**, 57; *Chem. Ztrlbl.* **1904**, II, 1043; *Heyden*, *D. R. P.* 175 097), o-Chlorbenzoesäure (SCHMIDT, *Chemische Ind.* **29**, 241 [1906]) u. v. a.; s. die Patentliste S. 72.

Erhitzt man z. B. 110 Tl. o-Chlorbenzoesäure mit 105 Tl. Terpentinöl längere Zeit, behandelt das Reaktionsprodukt mit Sodalösung, um unveränderte Säure in Lösung zu bringen, und destilliert dann die entstandenen Terpene (Limonen u. s. w. = 48 Tl.) mit Wasserdampf ab, so enthält der nichtflüchtige Rückstand den o-Chlorbenzoesäure-bornylester. Er liefert bei der

Verseifung mit Ätzkali 40 Tl. Borneol, gemischt mit wenig Isoborneol. Die Chlorbenzoesäure wird regeneriert.

Nach diesem typischen Beispiel arbeitete auch die ALSACIENNE. Die Säure, welche sie verwendete, war Tetrachlorphthalsäure (*F. P.* 510 002), deren Dibornylester nicht flüchtig ist. Die Oxydation des Isoborneols wurde nach *Boehringer* mit Chlor durchgeführt. Die Ausbeute an Campher aus gewöhnlichem Terpentinöl betrug ursprünglich 20—25%, aus gereinigtem 35—40%; Die angewendete Tetrachlorphthalsäure wird natürlich ständig regeneriert. Aus den als Nebenprodukt anfallenden Terpenen wurde Limonen herausfraktioniert und in der Lackfabrikation verwendet. 1925 betrug die Tageserzeugung der Fabrik der Gesellschaft in Vaugouin bei La Rochelle 1 *t*; sie soll 1926 auf das Doppelte erhöht worden sein (*Chem.-Ztg.* **1926**, 15; *Chemische Ind.* 48, 580 [1925]). Das Verfahren ist aber inzwischen wieder verlassen worden, da obige Ausbeuten im Großbetrieb nicht dauernd erzielt wurden.

3. Verfahren der AMPÈRE ELECTRO-CHEMICAL CORP., Jersey-City.

Das Verfahren beruht auf der Verwendung von wasserfreier Oxalsäure nach dem *D. R. P.* 134 553; s. auch A. F. COLLINS, Scientific. American **1903**, 368). Die Darstellung von Dibornyloxalat aus Terpentinöl und Oxalsäure ist später wesentlich verbessert worden (*Schering, D. R. P.* 208 487; L. UND E. DARASSE und L. DUPONT, *D. R. P.* 425 789). Nach den etwas verworrenen Angaben des *D. R. P.* 134 553 und *F. P.* 303 812 soll man 5 Tl. Terpentinöl mit einem bis mehreren Teilen Oxalsäure im Vakuum längere Zeit auf 120—130° erhitzen. Es soll dann ein Gemisch von Campher, Borneolen und deren Ameisensäureestern, die aus saurem Bornyloxalat durch Zersetzung gebildet werden, entstehen, aus dem man durch Verseifung und Oxydation auf recht mühsame Weise reinen Campher erhalten soll. Nach Untersuchungen von J. SCHINDELMEISER (*Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* **34**, 954 [1903]) entsteht bei diesem Verfahren aber kein Campher, was ja an sich auch sehr unwahrscheinlich wäre, sondern es bilden sich nur Bornylester.

Der Rohcampher wird meist nochmals sublimiert. Vgl. darüber Sublimation.

Nach den Angaben von ECKELT und GASSNER (s. Literatur), die sich anscheinend auf das inzwischen von *Schering* teilweise verlassene Fabrikationsverfahren stützen, sollen aus 100 Tl. Terpentinöl 63 Tl. Campher erhalten werden, neben etwa 20 Tl. für die Lackfabrikation geeigneter Abfallprodukte.

Nachweis und quantitative Bestimmung. Die einfachste Methode zum Nachweis des Camphers ist die von LÖHR für Campheröl angegebene (*Chem.-Ztg.* **25**, 292), durch wiederholtes fraktioniertes Destillieren und Ausfrieren und Indentifizierung in der zwischen 200—210° siedenden Fraktion durch das Oxim, das p-Bromphenylhydrazon oder das Semicarbazon.

Nach SCHIMMEL & CO. (Bericht Oktober **1913**, 69) werden 25 *g* des zu untersuchenden, mit Wasserdampf destillierten Öles mit einer Lösung von 1 *g* Semicarbazidchlorhydrat und 1 *g* Natriumacetat in 25 cm^3 90%igem Alkohol 24h stehen gelassen, dann 1 *g* Natriumbicarbonat zugegeben und mit Wasserdampf destilliert; im Rückstand befindet sich das Semicarbazon, aus dem mit Schwefelsäure der Campher frei gemacht werden kann. Dieses Verfahren dürfte die beste Methode zur quantitativen Bestimmung darstellen, indem man das Semicarbazon zur Wägung bringt.

Eine weitere, von SCHIMMEL & CO. (l. c.) angegebene Methode besteht darin, daß in eine Lösung von 50 *g* Kaliumpermanganat in 2 *l* Wasser langsam 10 *g* des zu untersuchenden Öles unter starker Kühlung gegeben werden. Die oxydierbaren Beimengungen werden zerstört, während der unveränderte Campher mit Wasserdampf abgetrieben, in Äther aufgenommen und gravimetrisch bestimmt werden kann. Diese Methode kann nur bei Abwesenheit von Borneol und Isoborneol richtige Resultate liefern, weil diese beiden Alkohole bei der Oxydation in Campher übergehen. — Als einfache Methode zur quantitativen Bestimmung des Camphers empfiehlt FÖRSTER (*B.* **23**, 2981 [1890]) die Benutzung der optischen Eigenschaften, ARNOST (*Ztschr. Unters. Nahrung-Genußmittel* 12, 532; *Chem. Ztrlbl.* **1907**, I, 70) eine Spezialisierung der Methode von WENDER und GREGOR (*Österr. Chemiker-Ztg.* **3**, 233) zur Bestimmung von ätherischen Ölen in Drogen durch Volumenzunahme von Petroläther beim Schütteln mit demselben. Auch die leichte Sublimationsfähigkeit des Camphers kann zu seiner Bestimmung verwendet werden, durch Sublimation zwischen 2 Uhrgläsern.

Zur Unterscheidung des Camphers von dem in der Natur häufig mit ihm zusammen vorkommenden Borneol (auch künstlicher Campher enthält meist Borneol bzw. Isoborneol) eignet sich am besten ein Verfahren von HALLER (*Compt. rend. Acad. Sciences* **108**, 1308 [1889]), wonach das Gemisch mit Bernsteinsäureanhydrid oder Phthalsäureanhydrid erwärmt, der sich bildende entsprechende Bornylester durch Natrium in Lösung gebracht und der Campher mit Äther ausgezogen wird. Das Borneol kann auch in den Bernsteinsäure- oder Stearinsäureester übergeführt werden, die bei der Wasserdampfdestillation im Rückstand bleiben. BECKMANN empfiehlt die Oximierung, Auflösen des Oxims in Schwefelsäure und Entfernen des Borneols durch Ausäthern.

Zur Bestimmung des Camphers im Campherspiritus, welcher in der Medizin vielfache Anwendung findet, sind neuerdings verschiedene Methoden angegeben worden. DEUSSEN (*Arch. Pharmaz* **247**, 307 [1909]) empfiehlt die Ausfällung des Camphers mit gesättigter wässeriger Ammoniumsulfatlösung und gravimetrische Bestimmung, JUMEAU (Bull. d. Sciences pharmacol. **20**, 607; *Chem. Ztrlbl.* **1913**, II, 2174) die Ausfällung mit Bleiessig und Herauslösen des Camphers aus dem gewonnenen Niederschlag mittels Äthers und gravimetrische Bestimmung. FULLER gibt eine

titrimetrische Bestimmung an (*Journ. Engin. Chem.* 3, 791 [1912]), die auf der Eigenschaft des Camphers, mit Hydroxylamin ein Oxim zu bilden, beruht, wobei das nicht verbrauchte Hydroxylamin zurücktitriert wird. LAURÉN und IDMAN haben eine Kurve aufgestellt, nach welcher man aus der Wassermenge, welche in 10 *g* einer Probe Trübung hervorruft, direkt den Camphergehalt ablesen kann; s. auch G. GORI, *Ann. Chim. analyt. appl.* 15, 283; *Chem. Ztrlbl.* **1925**, I, 2329.

Die Untersuchung von künstlichem Campher erstreckt sich in der Hauptsache auf etwa aus der Fabrikation stammende Verunreinigungen: Camphen, Borneol, Isoborneol und Chlor (Gegenwart von Bornylchlorid); auf die Abwesenheit des letzteren wird besonders bei Verwendung in der Celluloidfabrikation Wert gelegt. Es werden zur Untersuchung auf Verunreinigungen der *Schmelzp.* und polarimetrische Untersuchungen zu Hilfe gezogen. Die Anwesenheit von Camphen läßt sich annähernd durch fraktionierte Sublimation bestimmen, wobei das leichtflüchtige Camphen zuerst sublimiert und durch den *Schmelzp.* identifiziert werden kann. Quantitativ kann man Camphen neben Campher nach A. HESSE (*B.* 39, 1140 [1906]) durch Anwendung des Hydratationsverfahrens von BERTRAM und WALBAUM (*Journ. prakt. Chem.* [2] **49**, 1 [1894]) auf das Gemisch und Ermittlung der Verseifungszahl des Hydratationsproduktes bestimmen. Auf die Alkohole prüft man am einfachsten durch Acetylieren und nachfolgendes Verseifen des acetylierten Produktes. Man verdünnt hierbei zweckmäßig das zu untersuchende Material mit Xylol oder Terpentinöl, dessen Acetylierungswert man kennt, da die entstehenden Reaktionsprodukte unter Umständen fest und schwer auswaschbar sind. Chlor läßt sich durch Glühen mit Ätzkalk und Versetzen der Probe mit einer Silbernitratlösung als Chlorsilber oder nach der BEILSTEINschen Kupferoxydprobe bis auf 0,02% nachweisen (STEPHAN, *Ber. Dtsch. pharmaz. Ges.* **19**, 228 [1909]). Größere Mengen dieser Nebenprodukte isoliert man am besten durch das Semicarbazidverfahren (s. o.; s. auch G. ZELGER, *Chim. et Ind.* **1924**, Mai-Sondernummer, S. 575); sie gehen bei der Destillation mit Dampf über und können im Destillat nachgewiesen werden.

Weiteres über die Untersuchung des Camphers s. *Lunge-Berl* **2**, 1230; **4**, 650.

Anwendung. Über 80% des Camphers finden zur Herstellung von Celluloidartikeln und rauchlosem Pulver Verwendung, der Rest für Kinematographenfilms, Kunstleder, pyrotechnische Erzeugnisse, Sprengstoffe, ein sehr geringer Teil zur Desinfektion, Fabrikation von Zahnpulvern, für medizinische Zwecke, Insektenschutzmittel u. a. m. Die bei der Fabrikation anfallenden Terpene (entcamphertes Terpentinöl) werden in der Lackfabrikation sowie für Bohnermassen, Schuhputzmittel und ähnliches verbraucht (Depanol). Im *F. P.* 580 562 [1924] von G. W. NEU wird die Verwendung von Campher zum Imprägnieren und Wasserdichtmachen von Leder geschützt, im *D. R. P.* 322 556 von N. SILVESTRINI die Verwendung als Zusatz zu Ölfarben und Farbmischungen. PERL & Co. (*D. R. P.* 396 510) gebrauchen Campher als Kondensationsmittel bei Herstellung von Phenol-Formaldehyd-Harzen. *Schering* (*D. R. P.* 417 668) stellt durch Kondensation von Xylylchlorid mit Campher technisch verwendbare Öle her.

Außerordentlich zahlreich sind die Versuche, Campher in leichtlösliche oder andere, für Injektionen geeignete Form zu bringen. WIELAND (*D. R. P.* 388 321) bringt Campher mit cholsaurem Alkali in wässerige Lösung. Campher ösung *Höchst* wird mit Diäthylin erzeugt (H. BECKMANN, *Dtsch. med. Wchschr.* **52**, 1477 [1926]). Gemische von Diallylharnstoff und Urethan, in Wasser gelöst, nehmen 20% Campher auf (*Ciba, A. P.* 1 526 633; *E. P.* 218 982 [1924]; *Schw. P.* 105 814). Camphogen (INGELHEIM) ist eine Lösung von Campher in Lösungen von Acetdiäthylamid und Natriumsalicylat. *Boehringer* löst Campher in Propionsäurediäthylamid (*D. R. P.* 403 508). *Riedel* (*D. R. P.* 297 084) stellt Öllösungen von Campher her, *Merck* und W. EICHHOLZ emulgieren ihn mittels Lecithins mit Wasser (Camphersol, *D. R. P.* 330 673, 373 303). *Ciba* (*D. R. P.* 420 649) löst Campher mit Cholesterinestern in Phenylacetylen (Camphenol; vgl. *E. P.* 243 510 [1924]). Camphokoniol (CHEMOSAN AKT. GES., Wien) ist kolloidal zerstäubter Campher, Spasmyl eine Mischung von Benzylvalerianat und Campher (*Chem. Ztrlbl.* **1926**, II, 2499). *Boehringer* stellt ein Additionsprodukt von Campher mit Cholsäure her (*D. R. P.* 412 469), *Höchst* (*D. R. P.* 376 348) einen Diäthylaminoäthylcampher, G. REDDELIEN (*D. R. P.* 301 121) ein Campheranil, H. RUPE (*Schw. P.* 90588 [1920]; *Helv. chim. Acta* **3**, 515 [1920]) Campherbasen.

Wirtschaftliches. Die Menge des synthetisch hergestellten Camphers dürfte z. Z. etwa 6000–7000 *t* pro Jahr betragen, wovon über die Hälfte von *Schering* erzeugt wird. Naturcampher dürften etwa 4000–4500 *t* jährlich verbraucht werden. Den Hauptanteil liefert Japan. Seine Produktion wurde 1910 auf 3500 *t* geschätzt (700 *t* aus Altjapan, 2280 *t* aus Formosa). 1912 betrug die Ausfuhr

4300 *t*, 1913 3900 *t*, 1914 3250 t, 1918 4710 *t*, in diesem Kriegsjahr wohl so viel, weil die europäischen Lager erschöpft und der Verbrauch für rauchloses Pulver groß war. Aber auch China ist ein beachtenswerter Erzeuger von Campher. 1910 betrug seine Produktion 500 *t*. 1923 800 *t*.

In China befinden sich die wichtigsten Zentren der Campherindustrie in Futschau, Fuhkin und Kiangsi. In Futschau sind allein 12 Destillationsanlagen, die täglich 330 lbs. liefern. Die Produktion ist aber wegen der inneren Unruhen erheblichen Schwankungen unterworfen und z. Z. gar nicht zu übersehen. Die Ausnutzung der Vorkommen ist höchst unökonomisch, und systematische Anpflanzungen finden nicht statt. In Japan bemüht sich die Regierung aufs intensivste, namentlich auf Formosa, der Konkurrenz des synthetischen Camphers entgegenzuwirken. Sie hat die Camphergegenden in 5 Verwaltungsbezirke zusammengefaßt, registriert die vorhandenen Bäume nach Umfang, Alter und Qualität, verbessert die Transportverhältnisse in den gebirgigen Gegenden, weil der Transport der Bäume einen erheblichen Teil der Herstellungskosten des Camphers ausmacht, errichtet neue Fabriken und widmet besondere Aufmerksamkeit der Verwertung der Nebenprodukte. In Taikoku besteht zu diesem Zweck ein besonderes Untersuchungsinstitut. Sie liefert ferner junge Campherbäume zu Anpflanzungszwecken der Bevölkerung umsonst. Auch in Indien stellt man nicht unerhebliche Mengen Campher her. Die bedeutendste Anlage in Bombay produzierte 1923 gereinigten Campher im Werte von 235000 £. In den Südstaaten der Vereinigten Staaten hat man gleichfalls Campherwälder angelegt, wie überhaupt schon seit längerer Zeit in fast allen für den Anbau geeigneten Ländern, speziell in Küstengebieten (in den ehemals deutschen Kolonien, in Französisch-Guinea u. s. w.) Kulturen angelegt werden (vgl. GILDEMEISTER-HOFFMANN, Die ätherischen Öle. 2. Aufl., Bd. II, 466, 467).

Das japanische Monopolamt pflegt nach Bedarf die Preise des natürlichen Camphers herabzusetzen (1925 um 25%), um die planmäßige Fabrikation des künstlichen Camphers zu hindern und die Fabriken zu zwingen, ihre Betriebe zeitweilig zu schließen. An einer dauernden Unterbietung des künstlichen Camphers hat das japanische Monopolamt z. Z. noch kein Interesse, weil die Einnahmen aus dem Monopol einen beträchtlichen Anteil der gesamten Staatseinnahmen ausmachen.

Einige Zahlen mögen die Bedeutung der japanischen Campherindustrie erläutern.

Es wurden 1912–1924 folgende Mengen Rohcampher und Campheröl (in 1000 Kin à 601 *g*) hergestellt (*Chemische Ind.* **49**, 588 [1926]):

Jahr	Inland (Nippon)		Formosa	
	Rohcampher	Campheröl	Rohcampher	Campheröl
1912	976,9	1687,0	4138,9	5386,0
1913	995,9	1691,2	4535,6	4704,0
1914	1115,9	1977,3	4750,0	6411,4
1915	1600,8	3001,4	4620,2	6881,2
1916	1567,7	3032,9	4950,3	7978,1
1917	983,7	1853,4	3185,1	6004,0
1918	398,3	703,9	2342,4	4888,6
1919	458,5	782,4	2098,8	4388,7
1920	907,3	1531,9	3103,8	3892,8
1921	1168,4	2126,3	1383,7	2396,3
1922	597,1	1095,7	1272,7	2715,9
1923	749,7	1271,1	1972,8	4423,4
1924	1436,9	2508,1	1685,5	4167,4

Nach *Chemische Ind.* **1927**, 843 betrug die Produktion in Japan an raffiniertem Campher in engl. lbs.:

1920	2 190 400	1923	3 783 700	1925	4 342 000
1921	2 245 700	1924	4 865 200	1926	3 902 000
1922	4 621 600				

Der Marktpreis des Rohcamphers verzollt betrug in Amerika 53,5 Cents, für synthetischen Campher 52,5 Cents je 1 lbs.

Ausfuhr von Campher aus Japan 1923–1925.

Bestimmungsland	1923		1924		1925	
	Pikul	Yen	Pikul	Yen	Pikul	Yen
Britisch-Indien	10 475	2 348 765	6 243	1 501 147	6 100	1 320 687
Großbritannien	2 715	546 404	2 147	512 431	3 872	796 545
Frankreich	2 899	561 720	2 298	494 890	3 177	648 293
Deutschland	2 962	622 492	2 042	442 349	2 408	485 263
Vereinigte Staaten	19 758	3 902 957	15 300	3 156 156	14 922	3 175 047
Australien	1 100	259 545	729	166 411	808	183 304
Andere Länder	2 929	635 672	2 875	645 249	3 113	666 473
Gesamt	42 838	8 877 555	31 634	6 918 633	34 400	7 275 712

(1 Pikul = 60,0 *kg*; *Chemische Ind.* **49**, 627, 846 [1926])

Die Ausfuhr von Rohcampher aus Formosa betrug nach der amtlichen Zollstatistik (*Chemische Ind.* **49**, 847 [1926]):

1924	4 788 013 lbs.	= 6 527 346 Yen
1925	3 444 600 „	= 4 524 458 „

Die Ausfuhr fiel 1926 auf 14 712 Pikul, während von April 1927 bis Februar 1928 wieder 30 928 Pikul ausgeführt wurden (*Chem.-Ztg.* **1928** 685).

Die Vereinigten Staaten erhielten 1924 14,6% der Ausfuhr, Japan 58,1%. 1925 betrugen die entsprechenden Zahlen 52% bzw. 20,3%.

Im ersten Vierteljahr 1926 betrug die Ausfuhr aus Formosa 754 404 lbs. = 972 300 Yen; davon erhielten die Vereinigten Staaten 510 660 lbs. = 678 900 Yen, Japan nur 59 070 lbs. = 83 798 Yen.

Einfuhr von rohem, gereinigtem und künstlichem Campher nach den Vereinigten Staaten 1923—1926.

Jahr	Rohcampher		Gereinigter Campher		Künstlicher Campher	
	1000 lbs.	1000 $	1000 lbs.	1000 $	1000 lbs.	1000 $
1923	3641	2319	3240	2382	489	302
1924	1863	1007	2112	1368	682	378
1925	2369	1301	1584	953	1835	921
1926 . . . . . . (ersten 6 Monate)	1113	664	572	374	1590	866

Die gesamte Einfuhr von Campher nach Großbritannien verteilt sich nach der Statistik des Handelsamtes 1924 wie folgt (*Chemische Ind.* **49**, 846 [1926]):

	Menge in Cwts.	Wert in $
Japan	3 543	102 547
China	991	16 439
Deutschland.	1 494	22 304
Frankreich	1	18
Straits Settlements	1 410	24 403
Gesamt	7 439	165 711

Die Ausfuhr von Campher aus China betrug 1922 11250 Pikul = 1,01 Million. Taels, 1923 15 100 Pikul = 1,42 Million. Taels.

Statistische Angaben über Ausfuhr von Japan in den Jahren 1902—1912 findet man im finanziellen und wirtschaftlichen Jahrbuch für Japan **13**, 73, 189 [1913]; Ber. Schimmel, April **1914**, 34—37.

Zur Zeit ist noch nicht abzusehen, ob der künstliche oder natürliche Campher im Wettbewerb siegen wird. Vielleicht bleibt ersterem nur eine preisregulierende Rolle vorbehalten. Auf beiden Seiten sind erhebliche Schwierigkeiten zu überwinden. Campherbäume brauchen etwa 50 Jahre, bis sie ertragsfähig sind, können aber in geeigneten Ländern in beliebiger Menge kultiviert werden. Der künstliche Campher ist von einem Naturprodukt abhängig, dessen Preis von den produzierenden Firmen nicht geregelt werden kann. Beide Produkte sind aber zum Untergange verurteilt, sobald die Erfindung eines vollwertigen Camphérersatzmittels für die Celluloidindustrie gelingt.

Literatur: G. COHN und F. RICHTER, Die Riechstoffe. Braunschweig 1924. — J. L. C. ECKELT und O. GASSNER, Nitrocellulose, synthetischer Campher, Pulver. Leipzig 1926. Enthält hauptsächlich Angaben über die Apparatur. — J. KLIMONT, Der technisch-synthetische Campher. Leipzig 1921. — A. SCHOEPPE, Riechstoffindustrie **1926**, 13. — F. W. SEMMLER, Die ätherischen Öle. Leipzig 1906 bis 1907. — E. TOUSSAINT, *Rev. chim. ind.* **34**, 41, 173 [1925]. — E. WITTE, *Chem.-Ztg.* **45**, 118 [1921].

F. Ullmann und *G. Cohn (A. Hesse†, A Ellmer).*

Camphérersatzmittel war ursprünglich die Bezeichnung für Produkte, welche, der Nitrocellulose einverleibt und mit dieser in der für Celluloidfabrikation üblichen Weise verarbeitet, eine Masse liefern, die sämtliche technisch wichtigen Eigenschaften des Celluloids besitzt.

Wie aus den Ausführungen unter Celluloid, Bd. **III**, 125, hervorgeht, ist bislang überhaupt kein Produkt aufgefunden worden, das den Campher im Celluloid völlig ersetzen kann, dabei geruchlos, schwerer entzündlich und billiger als dieser ist. Zur gleichen Ansicht gelangten auch M. WÄCHTLER und O. UTESCH (R. E. LIESEGANG, Kolloidchemische Technologie **1927**, 947).

Entweder besitzen die meist in Patentschriften (s. Bd. **III**, 126) vorgeschlagenen Produkte kein oder ein nicht genügendes Lösungs- bzw. Gelatinierungsvermögen für Nitrocellulose, oder sie verleihen, der Nitrocellulose einverleibt, nicht genügend Plastizität.

Nach Auffindung von Methoden zur technischen Herstellung von Acetylcellulose und zu ihrer Verarbeitung auf plastische Massen wurde der Begriff Campherersatzmittel erweitert. Es wurden dann auch all die Substanzen darunter verstanden, welche, der Acetylcellulose einverleibt, dieser plastische Eigenschaften verleihen. Hierbei zeigte es sich, daß Campher hierfür nicht geeignet ist, während umgekehrt eine Anzahl der für Nitrocellulose unbrauchbaren Campherersatzmittel gute Resultate bei der Acetylcellulose ergeben. Über Einzelheiten s. Acetylcellulose, Bd. I, 131.

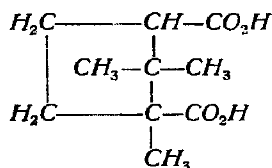
In der letzten Zeit erfuhr der Begriff Campherersatzmittel noch eine Erweiterung, indem man darunter auch die sog. Weichmachungsmittel, s. d., versteht. Diese können aber den Campher im Celluloid auch nicht völlig ersetzen, sondern verändern nur etwas die Härte.

Literatur: s. Celluloid, Bd. III, 144, ferner A. PARSONS, SACHS und O. BYRON, Campherersatzmittel bei der Herstellung von Celluloid. *Journ. Ind. engin. Chem.* **13** [1922] 893–901. — A. HUTIN, Die Ersatzmittel des Camphers bei der Herstellung des Celluloids und ihre Patentschriften. *Moniteur* [5] **12** [1922], 40–44. — Celluloid und Campherersatz in U. S. A. Tabellarische Übersicht von Patentschriften. *Gummi-Ztg.* **36** [1922], 1127–29. — F SCHMITT, Notizen über Celluloid und Campherersatzstoffe. *Caoutchouc et Guttapercha* **20** [1923], 11 685–86. *B. M. Margosches †.*

Camphergelatinetten (*Knoll*) enthalten je 0,1 *g* Campher in Gelatinemasse. *Dohrn.*

Campherlösung „Höchst" (*I. G.*) ist eine Lösung (10%ig und 20%ig) von synthetischem Campher in Diäthylin $CH_2(OH)\cdot CH(OC_2H_5)\cdot CH_2\cdot OC_2H_5$, subcutan und intravenös anwendbar an Stelle von Campheröl, leicht resorbierbar (*D. R. P.* 446 290). *Dohrn.*

Camphersäure, gewöhnliche oder r-Camphersäure, $C_{10}H_{16}O_4$, bildet monokline Krystalle (Blättchen oder Säulen) vom *Schmelzp.* 187°. $[\alpha]_D + 47,8°$ in 10%iger alkoholischer Lösung. Sie löst sich in 140 Tl. Wasser von 15°, in 8 Tl. kochendem Wasser, ferner in 0,89 Tl. Weingeist bei 15,5° und in 0,68 Tl. bei 62,5°, in 1,8 Tl. Äther, nicht in Schwefelkohlenstoff. Bei raschem Erhitzen im Kohlensäurestrom destilliert sie fast unzersetzt. Mit Aceton bildet sie ein Additionsprodukt. Mit Acetylchlorid liefert sie ein bei 221° schmelzendes Anhydrid, das aus Alkohol in langen rhombischen Säulen krystallisiert, über 270° siedet und in Benzollösung die Ebene des polarisierten Lichtes nach links dreht.



Zur Darstellung erwärmt man 150 Tl. Campher mit 1200 *Vol.-Tl.* Salpetersäure (*D* 1,42) und 800 Tl. Wasser 60–65[h] am Rückflußkühler auf dem Wasserbade, filtriert nach dem Erkalten die entstandene Camphersäure ab, erhitzt das Filtrat nach Zusatz von 150 Tl. Campher nochmals mit 250 *Vol.-Tl.* Salpetersäure von 65° auf 100° und wiederholt die Operation mit 171 Tl. Campher und 400 *Vol.-Tl.* Salpetersäure (W. A. NOYES, *Amer. Chem. Journ.* **16**, 501 [1894]). Die Gesamtausbeute beträgt etwa 300 Tl. Camphersäure, d. i. 70% des angewendeten Camphers.

Camphersäure wirkt antiseptisch, weit weniger excitierend als Campher, ferner antipyretisch und in hohem Maße diuretisch und antihydrotisch. Sie ist deshalb häufig mit anderen Arzneimitteln kombiniert worden. Äußerlich wird sie zur Behandlung von Entzündungen, innerlich gegen die nächtlichen Schweiße der Phthisiker angewendet. Ihr Antipyrin- und Pyramidonsalz finden medizinische Anwendung (*M. L. B., D. R. P.* 135 729), desgleichen ihr Methyl- und Äthylester (*Riedel, D. R P.* 189 840, 196 152), der Santalolester (*Riedel, D. R. P.* 193 960; s. auch Camphosan) und Guajacolester (Guacamphol). Über das Hexamethylentetraminsalz (Amphotropin) s. Bd. I, 455.

Über wasserlösliche Derivate des Camphersäureimids s. M. v. AXTER, *D. R. P.* 362 379; E. ST. FAUST, *A. P.* 1 406 547 [1920]; *Ciba, E. P.* 173 063 [1920]; *M. L. B., D. R. P.* 408 183 [1922]. *G. Cohn.*

Camphochol (*Riedel*), Verbindung von Campher mit Apocholsäure (α-Dioxycholensäure). Nach *D. R. P.* 338 736 wird Apocholsäure mit überschüssigem Campher erhitzt. Es krystallisiert ein Additionsprodukt beider Komponenten 1:1, leicht löslich in Alkalien und Basen, mit 28% Campher. In Kapseln zu 0,1 *g* gegen Pneumonien, Herzinsuffizienz. *Dohrn.*

Camphogen „Ingelheim" (BOEHRINGER, Niederingelheim), wässerige Lösung mit 2% Campher, 15% Natriumsalicylat und 25% Acetdiäthylamid, nur intramuskulär und intravenös zu verwenden. Ampullen zu 1 und 2 cm^3. Campherthera pie. *Dohrn.*

Canadrast (*I. G.*), im Handel in Tabletten zu 0,025 *g* Hydrastinin (*Bayer*) in 2% Lösung in 1,2-cm^3-Ampullen und als Liquidrast von gleichbleibendem Gehalt an wirksamer Substanz. Findet Verwendung wie Extractum Hydrastis fluidum als blutstillendes Mittel bei Uterusblutungen. *Dohrn.*

Candiolin (*I. G.*), Calciumsalz eines Kohlehydratphosphorsäureesters (11,5% *P*, 16% *Ca*). Es wird nach *D. R. P.* 292817 hergestellt, indem Rohrzucker mit Hefe angegoren wird, worauf man eine Phosphatlösung zusetzt und nach vollendeter Phosphatbindung die Fermenttätigkeit durch Gerbsäure unterbricht. Gelbliches, in Wasser wenig lösliches Pulver, das zu *P*- und *Ca*-Ablagerung führt. Anwendung als Phosphorkalkpräparat bei Erschöpfungszuständen, Rachitis u. s. w. Schokoladetäfelchen zu 1 *g*. *Dohrn.*

Canelle (*Ciba*) OF (*I. G.*), basischer Acridinfarbstoff, gemeinhin Phosphin genannt, ein Gemenge von Salzen des Chrysanilins (Formel s. Bd. **I**, 168) und seiner Homologen, besonders des Chrysotoluidins. Es entsteht durch „Orthokondensation" bei der Fuchsinschmelze und wird aus ihren Abfällen durch Reduktion mit Zink isoliert, wobei die Fuchsine in die beständigen Leukobasen verwandelt werden. Die Phosphine werden in Gestalt ihrer schwerlöslichen Nitrate gewonnen. Sie sind in Wasser und Alkohol mit grüner Fluorescenz löslich, färben tannierte und ungebeizte Baumwolle bräunlich gelb, gut säureecht, sonst mäßig echt. Die Hauptverwendung liegt auf dem Gebiete der Lederfärberei. *Ristenpart.*

Canmetall ist eine Lagermetallegierung folgender Zusammensetzung: *Pb* 94,9, *Sr* 1,0, *Ca* 1,75, *Ba* 1,0 (s. auch Bleilegierungen, Bd. **II**). *E. H. Schulz.*

Capriblau GON (*I. G.*), 1890 von Bender aufgefundener basischer Oxazinfarbstoff, aus salzsaurem Nitrosodimethylanilin und Diäthyl-m-aminokresol erhältlich, *D. R. P.* 62367, 62238, 71250 (*Friedländer* **3**, 382, 283, 386); grünglänzende Krystalle, in Wasser und Alkohol löslich. Die grünblaue Färbung auf tannierter Baumwolle ist ziemlich licht-, chlor- und waschecht, auch gegen Hydrosulfit beständig, daher im Buntätzdruck zu verwenden; seltener für Seide und Halbseide. *Ristenpart.*

$(C_2H_5)_2N$—, CH_3—, O, N, $=N(CH_3)_2 \cdot Cl$

Caprigrün 2 GN (*I. G.*), 1898, basischer Oxazinfarbstoff von ähnlichen Eigenschaften wie das vorige. *Ristenpart.*

Caprinsäure (n-Decylsäure), $CH_3 \cdot (CH_2)_8 \cdot CO_2H$, kommt als Glycerid in zahlreichen Naturprodukten vor.

Z. B. in der Butter (Chevreul, Recherches sur les corps gras. S. 143, 220, 235; *Ann. Chim.* [2] **23**, 22; Lerch, *A.* **49**, 223), im Limburger Käse (Iljenko und Laskowski, *A.* **55**, 78), unter Umständen im Liptauer Käse (K. v. Fodor, *Ztschr. Unters. Nahrung-Genußmittel* **26**, 225 [1913]). Der charakteristisch brennende Geschmack des Roquefortkäses rührt von Capronsäure, Caprylsäure und Caprinsäure her (J. N. Curie, *Chem. Ztrlbl.* **1914**, II, 258). Caprinsäure findet sich weiter als Glycerid im Lebertran (R. Wagner, *Journ. prakt. Chem.* **46**, 155; *Jahrber. Chem.* **1849**, 435), im Cocosnußöl (Görgey, *A.* **66**, 295), in der Murumurubutter (E. André und F. Guichard, *Compt. rend. Acad. Sciences* **181**, 228 [1925]) und in vielen anderen Fetten. Ihr Äthylester bildet den Hauptbestandteil des Weinbeeröls oder Önanthäthers, welcher den Geruch der Weine bedingt; der Amylester (iso) findet sich im Weinfuselöl (Fischer, *A.* **118**, 307; Grimm, *A.* **157**, 264) und in den Fuselölen der verschiedenen Branntweinarten (Fehling, *Jahrber. Chem.* **1853**, 441; *Dinglers polytechn. Journ.* **130**, 77; Johnson, *Journ. prakt. Chem.* **62**, 262; *Jahrber. Chem.* **1854**, 445; Wetherill, *Journ. prakt. Chem.* **60**, 202) aus Melasse, Kartoffeln, Roggen, Mais u. s. w. Caprinsäureester sind auch in manchen ätherischen Ölen enthalten, z. B. n-Octylester im Öl von Heracleum sphondylium (Möslinger, *A.* **185**, 44), Geranylcaprinat im Lemongrasöl (Labbé, *Bull. Soc. Chim. France* [3] **21**, 159 [1899]) und Linalylcaprinat im Öl von Artemisia herba alba (Grimal, *Bull. Soc. Chim. France* [3] **31**, 694 [1904]). S. auch Capronsäure und Caprylsäure.

Die Caprinsäure bildet sich neben anderen niederen Fettsäuren bei der trockenen Destillation der Ölsäure (Gottlieb, *A.* **57**, 63) und bei der Oxydation der höheren Fettsäuren (Redtenbacher, *A.* **57**, 150; **59**, 54) und des Rautenöls (Cahours, *Compt. rend. Acad. Sciences* **26**, 263; Gerhardt, *Ann. Chim.* [3] **24**, 96) mit Salpetersäure. Synthetisch wurde sie auch durch Oxydation von Methylnonylketon mit verdünnter Natriumhypobromitlösung in der Kälte (Haller und Lassieur, *Compt. rend. Acad. Sciences* **150**, 1015) erhalten.

Zur Herstellung größerer Mengen läßt sich das Fettsäuregemisch verwenden, welches beim Ansäuern von 8 Tage alten vergorenen Wollwaschwässern (A. und P. BUISINE, *Jahrber. Chem.* 1887, 1837) ausfällt. Leichter gewinnt man die Säure aus dem Cocosfett, indem man es verseift und die mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzten Fettsäuren destilliert. Um chemisch reine Säure zu erhalten, reinigt man das Barium- oder Calciumsalz durch fraktionierte Krystallisation, oder man trennt nach der Methode von HEINTZ (*Journ. prakt. Chem.* 1855, 3 ff.) die Caprinsäure von den ihr noch beigemengten homologen Fettsäuren.

Reine Caprinsäure stellt eine weiße, krystallinische, aus feinen Blättchen oder Nadeln bestehende Masse dar von sauer brennendem Geschmack und besonders in der Wärme lästigem Bocksgeruch. *Schmelzp.* 31,3°; *Kp* 268,4° (korr.); Kp_{13} 153—154°; D_4^{40} 0,8858. In kaltem Wasser nahezu unlöslich, sehr wenig löslich in kochendem Wasser. Mit Wasserdämpfen ist sie noch vollständig flüchtig.

Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich; die Salze der Erdalkalien lösen sich in kaltem Wasser schwer, leichter in heißem Wasser und Alkohol und lassen sich daraus umkrystallisieren; die Salze der Schwermetalle sind in Wasser und Alkohol unlöslich.

Die Ester der Caprinsäure werden durch Erhitzen der Säure mit Alkohol und Schwefelsäure oder durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in das erwärmte Fettsäure-Alkohol-Gemisch erhalten. Die Rohester wäscht man mit verdünnter Sodalauge neutral und fraktioniert sie.

Methylester. Farblose, angenehm nach Früchten riechende Flüssigkeit. *Schmelzp.* + 18°; *Kp* 223—224°; Kp_{15} 114°.

Äthylester. Ölige Flüssigkeit von angenehm obstartigem Geruch. *Kp* 243—245°; *D* 0,862. Dient zur Herstellung von künstlichem Önanthäther („Kognaköl"). Dieser wird aus einer Fraktion der Cocosfettsäuren hergestellt, die im wesentlichen Capronsäure, Caprylsäure und Caprinsäure enthält. Über den Nachweis dieser Säuren im Önanthäther s. R. COHN, *Chem.-Ztg.* 31, 855 [1907]; Ztschr. öffentl. Chem. 13, 308; *Seifensieder-Ztg.* 34, 896.

Isoamylester. Farbloses bis hellgelbes Öl. *Kp* 275—290° (unter teilweiser Zersetzung). Dient zum Aromatisieren von künstlichem Kognak. *Szameitat.*

Capronsäure, Gärungscapronsäure, $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CO_2H$.

Sie findet sich in vielen natürlichen Fetten, z. B. Kuh- und Ziegenbutter (CHEVREUL, *Ann. Chim.* [2] 23, 22; Recherches sur les corps gras, S. 134, 209), im Cocosfett (FEHLING, *A.* 53, 390; OUDEMANS, *Journ. prakt. Chem.* 81, 356) u. s. w. teils als Glycerid, teils in freiem Zustande, ferner in ätherischen Ölen (GILDEMEISTER und STEPHAN, *Arch. Pharmaz.* 234, 328 [1896]), als Geraniolester im Palmarosaöl, im Lemongrasöl und im französischen Lavendelöl (Lavandula vera), als n-Octylcapronat im Öl von Heracleum sphondylium. Der Geruch der Äpfel wird unter anderm durch Amylester der Capronsäure und Caprylsäure verursacht (F. B. POWER und V. K. CHESNUT, *Journ. Amer. chem. Soc.* 42, 1509 [1920]). S. auch Caprinsäure.

Butterfett enthält 3,4% Buttersäure, 3,3% Capronsäure, 1,9% Caprylsäure, 3% Caprinsäure, 3,7% Laurinsäure, 12,9% Myristinsäure, 20,8% Palmitinsäure, 6,2% Stearinsäure, 27% Ölsäure und 9,8% höhere Säuren (F. TROG und S. SCHMIDT-NIELSEN, *Biochem. Ztschr.* 127, 168 [1922]). Englisches (holländisches) Cocosfett enthält 0,2 (0,2)% Capronsäure, 7,4 (7,2)% Caprylsäure, 9,5 (10,7)% Caprinsäure, 49,1 (48,7)% Laurinsäure, 17,6 (17,5)% Myristinsäure, 4,3 (5,4)% Palmitinsäure, 1,2 (0,8)% Stearinsäure, 10,3 (9,0)% Ölsäure (W. N. STOKOE, *Analyst.* 49, 577 [1924]).

Capronsäure wurde synthetisch von LIEBEN und ROSSI (*A.* 159, 75; 165, 118) aus n-Amylalkohol dargestellt: $C_5H_{11} \cdot OH \rightarrow C_5H_{11}J \rightarrow C_5H_{11} \cdot CN \rightarrow C_5H_{11} \cdot CO_2H$. Bequemer ist eine neuere Synthese aus Malonester:

$$CH_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 + C_4H_9Br \rightarrow C_4H_9 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \rightarrow C_4H_9 \cdot CH(CO_2H)_2 \rightarrow C_4H_9 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$$

(R. ADAMS und C. S. MARVEL, *Journ. Amer. chem. Soc.* 42, 310 [1920]). Außerdem entsteht sie durch Oxydation von n-Hexylalkohol (ZINCKE und FRANCHIMONT, *A.* 163, 199) sowie von sekundärem Octylalkohol (Caprylalkohol) (SCHORLEMMER, *A.* 152, 155; *B.* 7, 1129) und Methylhexylketon (CHAPMAN und THORP, *A.* 142, 167) mit Chromsäure und neben Heptylsäure beim Eintragen von Ricinusöl in eine kalt gehaltene Mischung von Salpetersäure, Schwefelsäure und Wasser (TRIPIER, *Compt. rend. Acad. Sciences* 117, 282 [1893]; *B.* 26, 697 [1893]).

Capronsäure wird auch in beträchtlicher Menge neben Essigsäure und Buttersäure gebildet bei der Vergärung von Stärke, Zucker, Melasse, Weizenkleie, Glycerin mit faulem Fleisch oder faulem Käse (STICHT, *Jahrber. Chem.* 1868, 522; LINNEMANN, *A.* 160, 225; GRILLONE, *A.* 165, 127; LIEBEN, *A.* 170, 89; BÉCHAMP, *Jahrber. Chem.* 1868, 430; 1869, 308; FREUND, *Jahrber. Chem.* 1871, 595) in Gegenwart von Kreide unter dem Einfluß der Buttersäurebakterien. Sie ist infolgedessen ein wichtiges

Nebenprodukt der Buttersäurefabrikation. Man gewinnt sie, indem man die über 170° siedenden Teile der Rohgärungsbuttersäure wiederholt mit Wasser auszieht und das zurückbleibende Öl durch Destillation reinigt (HENRY, *Chem. Ztrlbl.* **1905**, II, 214).

Capronsäure stellt eine farblose, mit Wasser nicht mischbare, ölige Flüssigkeit dar von scharf saurem Geschmack und schweißartigem Geruch, welche bei −18° erstarrt und bei −1,5° schmilzt. Sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Kp_{746} 205°; D^{20}_{4} 0,9294; D^{40}_{4} 0,9172.

Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, etwas weniger die Salze der Erdalkalien; die übrigen Metallverbindungen sind in Wasser schwer löslich. Capronsaures Zink fällt als krystallinischer Niederschlag beim Eingießen von Capronsäure in starke Zinkacetatlösung aus (Unterschied von Butter- und Valeriansäure).

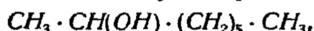
Emulsionen von Capronsäure, Caprylsäure und Caprinsäure wirken stark insekticid und töten z. B. noch in einer Verdünnung von 1:1000 Blattläuse mit Sicherheit. Das Gemisch, mit Benzol und Leimlösung emulgiert, ist wirksamer und viel billiger als Nicotinsulfat (E. H. SIEGLER und CH. H. POPENOE, *A. P.* 1589866; *Chem. Ztrlbl.* **1925**, I, 2111).

Die Herstellung der Ester erfolgt nach den üblichen Verfahren, vgl. Caprinsäureester.

Methylester. Farbloses Öl von ätherischem, aber scharfem Geruch. Kp 149,6°; Kp_{15} 52–53°; D^{0} 0,9039.

Äthylester. Farblose Flüssigkeit; Geruch erinnert an Ananas. Kp_{738} 166,9 bis 167,3°; D^{20}_{4} 0,8728. Dient zur Herstellung von Fruchtäthern. *Szameitat.*

Caprylalkohol, sekundär, Methylhexylcarbinol,



$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_3,$

ist in der Natur anscheinend nicht beobachtet und bisher nur auf künstliche Weise dargestellt worden.

Er wurde 1851 von BOUIS (*A.* **97**, 34) bei der Destillation von Ricinusölsäure mit Ätzkali entdeckt und für primären Octylalkohol gehalten. Aber schon KOLBE (*A.* **132**, 102; *Jahrber. Chem.* **1864**, 504) vermutete in ihm den sekundären Alkohol, und SCHORLEMMER (*A.* **147**, 222; *Jahrber. Chem.* **1868**, 447) bestätigte diese Ansicht durch den Versuch.

Die Darstellung geschieht nach STÄDELER (*Jahrber. Chem.* **1857**, 359) und FREUND und SCHÖNFELD (*B.* **24**, 3353) folgendermaßen: Ricinusöl wird mit Kalilauge verseift und die mit gepulvertem Ätzkali sorgfältig vermischte Seife aus einer geräumigen Kupferretorte (wegen des starken Schäumens) rasch destilliert. Überhitzung und langsame Destillation sind zu vermeiden, da sich sonst Zersetzungsprodukte dem Caprylalkohol beimischen. Das Destillat besteht aus Wasser und rohem Caprylalkohol; man hebert die obere Schicht ab, trocknet über Stangenkali und reinigt durch wiederholte Destillation. 100 Tl. Ricinusöl geben bis zu 28 Tl. Alkohol.

Der aus Ricinusöl dargestellte käufliche Caprylalkohol – welcher ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält – ist nach W. MARCKWALD und A. MCKENZIE (*B.* **34**, 474) ein Gemisch von inaktivem und linksdrehendem Alkohol; α_D – 10′ (in 2-*dm*-Rohr). Sie bestätigten auch aufs neue die Beobachtung früherer Darsteller, daß er geringe Mengen n-Heptylalkohol enthält, da bei der Oxydation mit Chromsäure außer Methylhexylketon und Capronsäure eine höher siedende Säure, Heptylsäure, gebildet wird. Ferner ist stets mehr oder weniger Methylhexylketon zugegen, da der gewöhnliche Caprylalkohol deutlich mit Natriumbisulfit reagiert. Da die Siedepunkte beider Körper (Keton: Kp_{760} 171°; Alkohol: Kp_{760} 178,5°) sehr nahe beieinander liegen, ist eine Trennung durch Destillation unmöglich.

Chemisch reinen sekundären Caprylalkohol erhält man leicht durch Reduktion von reinem Methylhexylketon mit Natrium und Alkohol (WELT, *Compt. rend. Acad. Sciences* **119**, 857 [1894]) oder durch Einwirkung von Önanthol auf Methylmagnesiumbromid bzw. -jodid.

Sekundärer Caprylalkohol ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von aromatischem, aber wenig sympathischem Geruch. Kp_{762} 179–179,2°; Kp_{78} 103,3°; $Kp_{10,1}$ 75,5°; D^{20}_{4} 0,8193; D^{179}_{4} 0,67815. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Methylalkohol Äther und Essigsäure.

Findet Verwendung wegen seiner hervorragenden antiseptischen Eigenschaften in Verbindung mit Seifenlösungen oder fester Seife (als festes Alkoholpräparat) als

Desinfektionsmittel und bei der Bekämpfung von Pilzen und Insekten (*D. R. P.* 237 408, *Flörsheim*).
Szameitat.

Caprylsäure, $CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot CO_2H$, kommt nicht in freiem Zustande vor. Sie findet sich als Glycerid in der Butter (LERCH, *A.* 49, 214), im Käse (ILJENKO und LASKOWSKI, *A.* 55, 85), im Cocosnußöl (FEHLING, *A.* 53, 399; OUDEMANS, *Journ. prakt. Chem.* 81, 367; *Jahrber. Chem.* 1860, 322), in der Murumurubutter (E. ANDRÉ und F. GUICHARD, *Compt. rend. Acad. Sciences* 181, 228 [1925]), als Äthyl- und Isoamylester in den verschiedenen Fuselölen (FEHLING, *Jahrber. Chem.* 1853, 441; MÜLLER, *Journ. prakt. Chem.* 56, 103; *Jahrber. Chem.* 1852, 499; PERROT, *Compt. rend. Acad. Sciences* 45, 309; *A.* 105, 64; ROWNEY, *Journ. prakt. Chem.* 56, 246; WETHERILL, *Jahrber. Chem.* 1853, 441) und im natürlichen Önanthäther (FISCHER. *A.* 115, 247; 118, 307). Ester der Caprylsäure mit Terpenalkoholen sind in einigen ätherischen Ölen nachgewiesen worden, z. B. Linalylcaprylat im Öl von Artemisia herba alba (GRIMAL, *Bull. Soc. chim. France* [3] 31, 694 [1904]) sowie in Gemeinschaft mit Terpinylcaprylat im süßen Pomeranzenschalenöl (STEPHAN, *Journ. prakt. Chem.* [2] 62, 523). S. auch Capronsäure und Caprinsäure.

Die Säure bildet sich bei der trockenen Destillation der Ölsäure (GOTTLIEB, *A.* 57, 63) und bei der Oxydation von n-Octylalkohol (aus Heracleum sphondylium oder Heracleum giganteum) mit Chromsäure (ZINCKE, *A.* 152, 1). Interessant ist, daß sie auch neben Caprinsäure und Buttersäure bei der acetonbutylalkoholischen Gärung von Kohlehydraten entsteht. Sie findet sich hier, mit Butyl-, Amyl- und Hexylalkohol verestert, im sog. Gelböl, dem Nachlauf der Gärungsprodukte (C. S. MARVEL und A. E. BRODERICK, *Journ. Amer. chem. Soc.* 47, 3045 [1925]).

Am einfachsten gewinnt man sie durch Verseifung von Cocosfett. Cocosfettseife wird mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die flüchtigen Säuren werden im Wasserdampfstrom übergetrieben, entwässert und fraktioniert. Um reine Säure zu erhalten, verwandelt man die Fraktion (220–240°) in das Bariumsalz und reinigt es durch fraktionierte Krystallisation.

Caprylsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose, unangenehm nach Schweiß riechende, ölige Flüssigkeit, welche, rasch abgekühlt, bei +12° in feinen Nadeln krystallisiert; beim langsamen Erkalten erstarrt sie in großen Blättern vom *Schmelzp.* +16,5°. $Kp_{761,7}$ 236–237°; Kp_{10} 123,5–124,3°; D_4^{20} 0,9100. Sie löst sich in 400 Tl. Wasser von 100° und scheidet sich beim Erkalten fast vollständig und krystallinisch wieder ab. Sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

Ihre Salze sind mit Ausnahme der Alkaliverbindungen in Wasser schwer bis unlöslich. Das Bleisalz schmilzt bei 83,5–84,5°, die Zinkverbindung bei 136°; das Kupfersalz ballt sich beim Kochen mit Wasser harzartig zusammen und schmilzt bei 264–266° (ZINCKE).

Die Ester der Caprylsäure bilden sich leicht beim Erwärmen der Säure mit den Alkoholen und Schwefelsäure oder beim Sättigen der alkoholischen Lösungen mit gasförmiger Salzsäure.

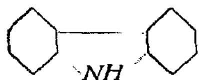
Methylester. Farblose Flüssigkeit von starkem aromatischen Geruch; erstarrt bei –40 bis –41° in Blättern. *Kp* 192,9°; Kp_{15} 83°; D_4^{18} 0,887.

Äthylester. Farblose, leicht bewegliche, nach Ananas riechende Flüssigkeit, welche bei –47 bis –48° blätterartig erstarrt. *Kp* 205,8°. Findet Verwendung bei der Herstellung von Fruchtäthern.
Szameitat.

Carbamid s. Harnstoff.

Carbaminsäure, Aminokohlensäure, $CO\langle{}^{NH_2}_{OH}$, ist in freiem Zustande nicht bekannt; doch haben ihre Ester Interesse (vgl. hierüber Urethan).

Carbazol, Diphenylenimid, Iminobiphenyl, ist eine von C. GRAEBE und C. GLASER (*B.* 5, 12 [1872]; *A.* 163, 343 [1872]) im Steinkohlenteer als Begleiter des Anthracens entdeckte und benannte Verbindung.



Sie bildet glänzende Blättchen und Tafeln vom *Schmelzp.* 238°; *Kp* 335°; D_4^{18} 1,1035. 100 Tl. Alkohol lösen bei 14° 0,92 Tl., beim *Kp* 3,88 Tl., 100 Tl. Toluol bei 16,5° 0,55 Tl., bei 100° 5,46 Tl. Carbazol ist wenig löslich in kaltem Benzol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Eisessig (s. auch J. M. CLARK, *Journ. Ind. engin. Chem.* 11, 206 [1919]). Es ist leicht sublimierbar und sehr beständig. In *konz.* Schwefelsäure löst es sich mit gelber bis gelbbrauner Farbe, die durch eine Spur Salpetersäure grün wird; mit *konz.* Schwefelsäure und Isatin gibt es eine intensiv blaue Färbung. In seinem chemischen Verhalten ähnelt Carbazol einerseits dem Diphenyl, andererseits dem Diphenylamin. Es bildet ein in

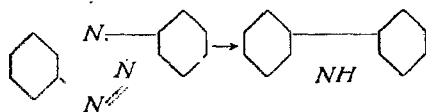
großen, roten Säulen krystallisierendes Pikrat vom *Schmelzp.* 182° und ein Perchlorat (K. A. HOFMANN, METZLER und LECHER, *B.* **43**, 179, 180 [1910]), addiert ferner Pikrylchlorid und Trinitrobenzol, gibt eine Disulfosäure und ein Dinitroderivat, dessen Reduktionsprodukt diazotiert und mit Salicylsäure zu einem gelben substantiven Azofarbstoff (Carbazolgelb, *BASF*) gekuppelt werden kann (E. WIRTH, *D. R. P.* 128 853), der aber nicht mehr im Handel ist. Durch Einwirkung von Jod auf Carbazol erhält man Dijodcarbazol, $C_{12}H_7J_2N$ (A. CLASSEN, *D. R. P.* 81929), das als Jodoformersatz vorgeschlagen wurde, aber kein Interesse erlangt hat. Die Farbreaktion mit Salpeter-Schwefel-Säure erinnert an Diphenylamin. Wie dieses liefert Carbazol beim Verschmelzen mit Oxalsäure einen blauen Farbstoff (Carbazolblau) (vgl. M. COPISAROW, *Journ. chem. Soc. London* **117**, 1542 [1920]) und mit salpetriger Säure eine Nitrosoverbindung, die zu p-Nitrosocarbazol umgelagert werden kann (H. SCHOTT, *D. R. P.* 134 983). Charakteristisch für Carbazol ist seine Kaliumverbindung $C_{13}H_8NK$, die leicht beim Erhitzen mit Ätzkali auf 220–240° entsteht (C. GRAEBE, *A.* **202**, 22 [1880]) und eine glatte Trennung vom Anthracen ermöglicht.

Herstellung. Das Rohanthracen wird unter gutem Rühren mit Kaliumhydroxyd verschmolzen; dann destilliert man bei hohem Vakuum (25 *mm*) das Anthracen ab und fängt es in siedendem Toluidin oder ähnlichen Basen auf. Im Rückstand verbleibt Carbazolkalium, das bei der Behandlung mit Wasser in Carbazol und Kalilauge zerfällt (*Agfa, D. R. P.* 178 764), die eingedampft und von neuem verwendet wird. Die Ausbeute ist sehr gut. Vakuumdestillation ist unbedingt nötig, weil sonst ein nicht unbeträchtlicher Teil des Anthracens der Zersetzung anheimfällt. Nach *D. R. P.* 111 359 (A.-G. FÜR TEER- UND ERDÖLINDUSTRIE) führt man durch die Kalischmelze eine Schichtenbildung zwischen den Kohlenwasserstoffen und dem Carbazolkalium herbei. Doch ist letzteres dann durch etwa 4% gelöstes Anthracen verunreinigt. Dieses bewährte Verfahren ist neuerdings einigen Modifikationen unterworfen worden. Man erwärmt das Rohanthracen mit Gasöl (*Kp* 240–280°; *D* 0,84) in einer gußeisernen Destillationsblase auf 70°, gibt fein gepulvertes Ätzkali hinzu, erwärmt unter Rühren langsam auf 250° und destilliert schließlich die Anthracenlösung ab, zweckmäßig unter vermindertem Druck (L. WEIL und CHEM. FABR. IN BILLWÄRDER, VORM. HELL & STHAMER, Hamburg-Billbrock, *E. P.* 291 999 [1923]; *F. P.* 554 762). Man kann das Rohanthracen mit dem Gasöl auch durch ein Rohr leiten, das feinkörniges Ätzkali enthält und auf 150–160° erhitzt wird (dieselben, *E. P.* 210 742 [1923]; *F. P.* 554 762). Das Carbazolkalium wird dann durch Kochen mit Wasser zerlegt und das Carbazol zu weiterer Reinigung nochmals mit Gasöl übergetrieben (dieselben, *D. R. P.* 386 742).

Ganz ähnlich ist das Verfahren des *Vereins* (*E. P.* 233 734 [1925]; 236 170 [1925]; *F. P.* 597 594). Man verschmilzt ein etwa 50%iges Rohanthracen mit dem 3fachen der theoretisch erforderlichen Menge von Ätzkali unter Zusatz von Paraffinöl (*Kp* 260–320°), erhitzt bis auf 260–280° und gewinnt bei der Verarbeitung ein Carbazol von etwa 85% Reinheit. Ersetzt man einen Teil des Ätzkalis durch Kalk, so hat man den Vorteil, schon ein 30%iges Anthracen verarbeiten zu können, braucht mit der Temperatur nicht so hoch zu gehen (bis etwa 220°) und erhält das Carbazolkali in pulveriger Form.

Eine Reinigung des Carbazols gelingt auch, wenn man es in 96%iger Schwefelsäure löst und durch Einleiten eines feuchten Luftstroms oder in ähnlicher Weise langsam zur Ausfällung bringt. Es scheidet sich dann in leicht auswaschbaren Krystallen ab (SOUTH METROPOLITAN GAS COMPANY, London, *D. R. P.* 338 608). A. KAGAN (*E. P.* 172 864 [1920]) krystallisiert Rohanthracen hintereinander aus roher Carbolsäure und Pyridinbasen um. Die Pyridinlösung liefert beim Abdestillieren Carbazol, das, aus Toluol neu krystallisiert, einen Reinheitsgrad von 96–98% besitzt. Anthracen kann man vom Carbazol durch Behandlung mit 98%iger Schwefelsäure trennen, wenn man das erstere in Verlust gibt. Es geht in eine Sulfosäure über, während Carbazol bei Zimmertemperatur von der Schwefelsäure nicht angegriffen wird (vgl. J. M. CLARK, *Journ. Ind. engin. Chem.* **11**, 204 [1919]). J. MICHAEL & CO., Berlin (*D. R. P.* 386 597, 393 693), führen Carbazol in die n-Methylol- und n-Acetyl-Verbindung über, die in Alkohol — im Gegensatz zum Anthracen — leicht löslich sind und nach der Trennung leicht gespalten werden können. Das Verfahren dürfte zu teuer sein. Eine weitere, sicher wertlose Trennung s. PLAUSONS FORSCHUNGSINSTITUT G. M. B. H., Hamburg, *D. R. P.* 360 687.

Synthetisch kann Carbazol aus den verschiedensten Substanzen dargestellt werden, so aus Anilin, Diphenylamin, o,o-Diaminodiphenyl, o-Aminobiphenyl und Thiodiphenylamin. Sehr gut läßt sich Phenylaziminobenzol durch Erhitzen in Carbazol verwandeln, und nach diesem Verfahren lassen sich beliebig substituierte Carbazole synthetisch aufbauen (GRAEBE und ULLMANN, *A.* **291**, 16 [1896]).

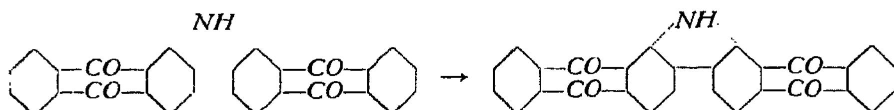


Carbazol ist ein Abfallprodukt der Teerindustrie, für das lange eine Verwertung fehlte. Jetzt werden jedoch für die Herstellung von Hydronblau (s. d.) bedeutende Mengen benötigt; das Carbazol muß hierfür sehr rein sein.

Für die Herstellung des Farbstoffs wird Carbazol mit p-Nitrosophenol kondensiert und das entstandene Indamin mit Natriumpolysulfid geschwefelt. Das Produkt macht infolge seiner guten Echtheitseigenschaften dem Indigo erhebliche Konkurrenz (*Cassella, D. R. P.* 218 371, 221 215, 222 640, 224 590, 224 591, 224 951, 227 323, 230 119, 235 364, 235 836, 238 857, 293 577, 379 953;

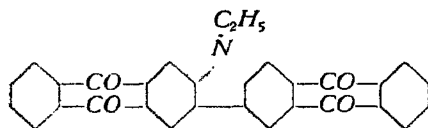
W. L. GALBRAITH, W. LEWCOCK und S. B. TALLANTYRE, *E. P.* 201 624, 201 625 [1922]; BURT BOUTTON & HAYWOOD LTD. und F. D. MILES, *E. P.* 211 541 [1922]; *Ciba, E. P.* 199 360, 210 006 [1923], 270 348 [1927]. Substitutionsprodukte dieses Farbstoffs s. *D. R. P.* 241 899, 267 335 (*Cassella*), 260 328, 260 329 (*BASF*); andere Schwefelfarbstoffe aus Carbazol sind Hydronblau G, Indocarbon S, SF, Hydrondunkelblau, Hydronbraun 6B, G, 6G und Hydronolive GN, R; Einwirkung von Chlorschwefel auf Carbazol *D. R. P.* 233 520 (*Agfa*), 248 583 (*M. L. B*); von Formaldehyd *D. R. P.* 256 757 (M. LANGE); Carbazolsulfosäuren und Derivate *D. R. P.* 256 718, 260 898 (*Cassella*), 268 787, 275 795 (*M. L. B.*); Oxycarbazol *D. R. P.* 258 298 (*Bayer*), 260 898 (*Cassella*); Nitrocarbazole *D. R. P.* 268 173; ZIERSCH, *B.* **42**, 3797 [1909], T. C. WHITNER, *Journ. Amer. chem. Soc.* **46**, 2326 [1924]; H. LINDEMANN, *B.* **57**, 555 [1924]; Alkylcarbazole *D. R. P.* 255 304, 259 504 (*M. L. B.*), 268 173 (*Cassella*), *A. P.* 1 494 879 (FR. W. ATACK), *E. P.* 192 376 [1923] NATIONAL ANILINE & CHEMICAL CO., Manhattan); Carbazoldicarbonsäure *D. R. P.* 263 150 (*M. L. B.*), die gleich 2 Monocarbonsäuren durch Behandlung von Carbazolkalium mit Kohlensäure entsteht (*I. G., D. R. P.* 442 609). Anthrachinoncarbazole u. s. w. s. auch *I. G., D. R. P.* 430 884; J. GUBELMANN, *A. P.* 1 596 530.

Interesse beanspruchen ferner Küpenfarbstoffe, die sich entweder vom Carbazol ableiten oder aus diesem hergestellt werden. So entsteht durch Erhitzen von 1,1'-Dianthrachinoxylimin mit $AlCl_3$ (*D. R. P.* 251 021)



ein Diphthaloylcarbazol, das wahrscheinlich identisch ist mit dem Helindongelb KW (*Fierz* 605). Auch Helindonbraun GN und 3 GN dürften Carbazolderivate sein.

Durch Kondensation von *N*-Äthylcarbazol mit Phthalsäureanhydrid (*D. R. P.* 261 495) entsteht das Hydrongelb G (Formel nebenstehend).



Künstliche Gerbstoffe (Carbazolsulfosäuren und Derivate) s. *BASF, E. P.* 523 266; *Schw. P.* 87894; *Holländ. P.* 6659; ELEKTROCHEMISCHE WERKE BITTERFELD, H. BOSSHARD und STRAUSS, *D. R. P.* 386 930.

Literatur: G. COHN, Die Carbazolgruppe. Leipzig 1919. *G. Cohn.*

Carbenzym (Dr. FREUND & Dr. REELLICH, Berlin) ist eine Pflanzenkohle, die steriles Trypsin absorbiert hat. Verwendung wie Carbo medicinalis, sowie äußerlich bei schlecht heilenden Wunden. *Dohrn.*

Carbide sind Verbindungen von Kohlenstoff mit Metallen oder Metalloiden; der Kohlenstoff kann sich mit einem Element verbinden, wie z. B. im Calciumcarbid, CaC_2, oder mit mehreren Elementen, kann z. B. die sog. Doppelcarbide, Eisen-Wolfram-Carbid, $3\,W_2C \cdot 2\,Fe_3C$, und viele andere bilden.

Geschichtliches. H. DAVY entdeckte als erster ein Carbid, das Kaliumcarbid (*Philos. Trans. Roy Soc. London* **1809**, 39, 71, vgl. auch die deutsche Bearbeitung: *Ann. Physik* **35**, 434 [1810]). 1827 beschrieb THÉNARD Verbindungen von Metallen und Kohlenstoff, z. B. das Eisencarbid. GERHARDT und CAHOURS stellten 1840 das schwarze Carbid AgC dar. 1866 fanden TROOST und HAUTEFEUILLE das Mn_3C. Durch die Versuche zahlreicher Forscher lernte man das wohldefinierte Carbid Fe_3C kennen. Die Versuche über die Konstitution der Verbindungen, die entstehen, wenn Acetylen mit Lösungen von Metallen reagiert, führten M. BERTHELOT zur Entdeckung des „Monokaliumacetylids" und des „Dikaliumacetylids"; dieses Carbid erhielt er, indem er Kalium in einem Strome getrockneten Acetylens auf Rotglut erhitzte (*Ann. Chim.* [4] **9**, 404 [1866]; vgl. auch: H. MOISSAN, *Compt. rend. Acad. Sciences* **127**, 915 [1898]). Nach W. BORCHERS lassen sich sämtliche früher für unreduzierbar gehaltenen Metalloxyde durch elektrisch erhitzten Kohlenstoff reduzieren (*Stahl u. Eisen* **15**, 405 [1895]; BORCHERS, Elektro-Metallurgie, Braunschweig 1891, 5, 61—63; vgl. auch: *Stahl u. Eisen* **13**, 561 [1893]). Aber erst H. MOISSAN begann mit systematischen Versuchen über die Carbide. Er sagt in seinem Werk „Der elektrische Ofen" (übersetzt von TH. ZETTEL, Berlin 1900, 264): „Die Erforschung der Metallcarbide war bisher wenig vorgeschritten. Man wußte seit langem, daß gewisse Metalle in geschmolzenem Zustande verschiedene Mengen Kohlenstoff lösen können, aber die Gruppe der Carbide umschloß meist nur Verbindungen, die durch Lösung von Kohlenstoff in einem großen Überschuß von Metall entstanden waren." Er beschrieb eine handliche Form eines elektrischen Ofens für Temperaturen von 2000° und darüber (*Compt. rend. Acad. Sciences* **115**, 1031 [1892]) und verbesserte ihn mit seinen Mitarbeitern im Laufe der Zeit (*Compt. rend. Acad. Sciences* **116**, 549 [1893]; **117**, 679 [1893]). (Eine Zusammenfassung dieser Veröffentlichungen mit Zusätzen s. *Ann. Chim.* [7] **4**, 365—390 [1895]; ferner H. MOISSAN, Der elektrische Ofen, Berlin 1900).

Die regulinischen, geschmolzenen Metalle sind Lösungsmittel für Kohlenstoff; ausgenommen sind anscheinend *Au, Bi, Pb* und *Sn*, wenig lösen *Ag* und *Cu*.

Platinmetalle lösen C, das sich aber beim Erkalten als Graphit wieder ausscheidet. Die Auflösung führt in vielen Fällen zu salzartigen Verbindungen, die man als Salze der Wasserstoffcarbide, besonders des Acetylens, $HC \equiv CH$, auffassen muß; in vielen Fällen ist aber ein solcher salzartiger Charakter nicht nachzuweisen. Die alte Einteilung der Carbide in solche, die Wasser nicht zersetzen, z. B. die von *Fe, Cr, Mo, W, V, Si, B, Ti, Zr,* und solche, die mit ihm unter Bildung von Kohlenwasserstoffen reagieren, z. B. unter Bildung von C_2H_2, wie die der Alkali- und Erdalkalimetalle, von CH_4 wie BeC_2 und Al_4C_3, oder Gemischen von festen, flüssigen und gasförmigen Kohlenwasserstoffen, wie die Carbide der Erden, von *Th, U* u. s. w. (Mn_3C gibt $CH_4 + H_2$), stellt wohl nur eine äußerliche Rubrizierung dar. Die leichte Hydrolysierbarkeit der Carbide weist darauf hin, daß C_2H_2 eine sehr schwache Säure ist, etwa $^1/_{4000}$ so stark wie CO_2-Lösung. Da das Acetylen 2wertig ist, gibt es außer den neutralen Carbiden auch saure.

Darstellungsmethoden. Alle Metallcarbide lassen sich aus Metall und Kohlenstoff herstellen, wenn man die Mischung hoch genug erhitzt, so daß eine flüssige Phase auftritt, natürlich nicht über die Zersetzungstemperatur des Carbides oder über die Verdampfungstemperatur des Metalles hinaus. Der Kohlenstoff löst sich anscheinend bis zu 2500° hinauf in Metallen überhaupt nicht ohne wenigstens teilweise Carbidbildung. Diskontinuitäten in den Löslichkeitskurven des C in Metallen, deren eine größere Anzahl von RUFF und seinen Schülern aufgezeichnet wurde, verraten das Auftreten verschieden zusammengesetzter Carbide des gleichen Metalles. Bei solchen Bestimmungen tut man gut, Argon als Füllgas zu wählen (*Ztschr. Elektrochem.* **24**, 157 [1918]).

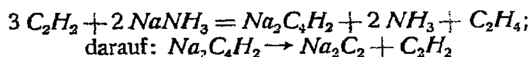
Eine allgemeine Herstellungsmethode für fast alle Metallcarbide liefert die unter den Kapiteln Calciumcarbid (Bd. **II**, 749) und Siliciumcarbid (s. d.) beschriebene Reduktion der Oxyde mit Kohle:



$$CaO + 3\,C = CaC_2 + CO \text{ oder } SiO_2 + 3\,C = SiC + 2\,CO.$$

Am einfachsten erhält man sie durch Schmelzen eines der Reaktionsteilnehmer mit Hilfe des elektrischen Stromes und Zugabe des anderen; doch da die Bildung der Carbide lediglich eine Temperaturfrage ist, genügt jedes Mittel, das die nötige Temperatur hervorbringt, z. B. meist die Verbrennung von Kohle mit an Sauerstoff angereicherter Luft, für CaC_2 von BORCHERS, für alle Carbide von NORTON (*A. P.* 1374317) patentiert. — Ein anderes Reduktionsmittel ist CaC_2, mit dessen Hilfe MOISSAN (*Compt. rend. Acad. Sciences* **125**, 839 [1897]) eine größere Anzahl von Carbiden durch Zusammenschmelzen mit den Oxyden hergestellt hat, so die Carbide von *Al, Mn, Mo, W, Cr, Ti, Si.* Auf die Oxyde, deren Metalle keine Carbide zu bilden vermögen, wirkt CaC_2 einfach reduzierend. S. darüber unter Calciumcarbid (Bd. **II**, 749).

Manche Metallcarbide kann man schon bei niedrigen Temperaturen erhalten, z. B. wenn man nach DURAND (*Bull. Soc. chim. France* [4] **35**, 1141) über die auf 450—500° erwärmten Metalle C_2H_2 leitet. Er erhielt so die Carbide BeC_2, CdC_2, Al_2C_6, ZnC_2, jedoch verunreinigt durch Metall und Kohlenstoff. Einwirkung von C_2H_2 auf die Metalldämpfe von *Au, Pd, U, Hg* gibt keine Acetylide. — Eine andere Möglichkeit gibt nach MOISSAN (*Compt. rend. Acad. Sciences* **127**, 911 [1898]) die Einwirkung von C_2H_2 auf in flüssigem NH_3 gelöste Metalle, doch nur für Alkali- und Erdalkalicarbide:



$$3\,C_2H_2 + 2\,NaNH_3 = Na_2C_4H_2 + 2\,NH_3 + C_2H_4;$$
$$\text{darauf: } Na_2C_4H_2 \rightarrow Na_2C_2 + C_2H_2$$

und Erwärmen des Hydrocarbides. Nach COTTRELL (*Journ. physikal. Chem.* **18**, 83 [1914]) entstehen dabei zunächst stets komplexe Verbindungen, bei in NH_3 gelöstem Mg z. B. $MgC_2C_2H_2 + xNH_3$, woraus sich durch Vakuumbehandlung und Erwärmen ein Magnesiumcarbid gewinnen läßt. — Nach DURAND (*Compt. rend. Acad. Sciences*

177, 693 [1923]) erhält man durch Einleiten des C_2H_2 oder Einwerfen von CaC_2 in Lösungen von Metallsalzen in Wasser gleichfalls einige Carbide:



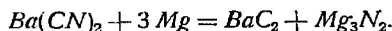
$$2\,CaC_2 + 2\,CuCl_2 + H_2O \rightarrow CuC_2 + 2\,CaCl_2 + Cu(OH)_2 + C_2H_2.$$

Das CuC_2 kann man daraus quantitativ durch Behandlung des Rückstandes mit verdünnter Essigsäure gewinnen. Ähnlich lassen sich erhalten: HgC_2, FeC_2, NiC_2, CoC_2, MnC_2 aus den Chloriden, PbC_2 aus dem Acetat (grauweiß, mit Wasser beständig, mit HCl C_2H_2 gebend). $AgNO_3 + CaC_2$ geben einen explosiven Körper, vielleicht $Ag_3C_2NO_3$. HgC_2 fällt aus $AgNO_3$ das Ag_2C_2, aus $HgNO_3$ das Hg_2C_2, wirkt aber nicht auf *Cu*-Salze. Cuproacetylid wirkt auf $AgNO_3$ und auf $HgNO_3$:



$$Cu_2C_2 + 4\,AgNO_3 = Ag_2C_2 + 2\,Ag + 2\,Cu(NO_3)_2.$$

Beim Überleiten von $NH_3 + H_2$ über glühende Kohle erhielten LAUE und DE BOURGADE (*D. R. P.* 100775 [1897]) Ammoniumcarbid (?); ferner EIDMANN (*Journ. prakt. Chem.* [2] **59**, 1 [1899]) Carbide aus Cyaniden durch Reduktion mit metallischem *Mg*:



$$Ba(CN)_2 + 3\,Mg = BaC_2 + Mg_3N_2.$$

Allgemeine Eigenschaften. Für Einzelheiten wird auf die betreffenden Carbide verwiesen. Die meisten Carbide zeigen krystallinischen Bau; sie sind häufig ähnlich dem Metall gefärbt, aus dem sie gebildet sind, und haben meist einen hohen Schmelzpunkt. Beim Erhitzen im Sauerstoffstrome liefern sie die zugehörigen Metalloxyde und Kohlenstoffdioxyd. Mit Schwefel, Selen und Tellur erhält man bei hohen Temperaturen aus den Carbiden die Sulfide.

ROY MOLL (*Trans. Amer. electrochem. Soc.* **34**, 255 [1919]) bestimmte Verdampfungstemperaturen der Carbide und fand: *W* 6000°, *Ta* 5500°, *Zr* 5100°, *Th* 5000°, *Y* 4600°, *Mo* 4500°, *Ti* 4300°, *Cr* 3800°, *U* 4100°, *V* 3900°. — Nach FRIEDRICH (Ztschr. für Phys. **31**, 869 [1925]) haben Carbide mit ungesättigten Valenzen des Metallatoms gute elektrische Leitfähigkeit, z. B. *VC*, *NbC*, *TaC*, bei denen also Wertigkeitselektronen freigeblieben sind. Das gleiche tritt ein, wenn das Atomvolumen des Metallatoms groß ist gegenüber dem des Metalloidatoms, so daß *TiC* und *ZrC* leiten, trotzdem beide Komponenten in ihnen 4wertig sind; ihre spezifischen Widerstände sind 1,8 und 1,56 Ω; der *Schmelzp.* der beiden Verbindungen liegt zwischen 3400° und 3500° absolut. — Andere Eigenschaften finden wir bei FRIEDRICH und SITTIG (*Ztschr. angew. Chem.* **144**, 169 [1925]), s. die einzelnen Carbide. — Nach BECKER und EBERT (Ztschr. für Phys. **31**, 268 [1925]) sprechen die Röntgenogramme für neutrale Atome als Gitterpunkte. Steinsalzstruktur haben

	TiC	*VC*	*ZrC*	*NbC*	*TaC*
$D =$	4,03	5,25	6,51	8,20	13,95.

WC und *MoC* zeigen tiefe, nicht reguläre Krystallsymmetrie.

Nach RUFF (*Ztschr. Elektrochem.* **24**, 160 [1918]) kann man aus den Diagrammen, die die Abhängigkeit der Aufnahmefähigkeit der Metalle für Kohlenstoff von der Temperatur wiedergeben, ganz allgemein schließen, daß die meisten geschmolzenen Metalle bei höherer Temperatur den *C* zu höheren Carbiden binden, ihn aber beim Abkühlen als Graphit wieder abgeben, wobei niedere Carbide entstehen. Beispiele sind die Chrom-, Wolfram-, Nickel- und andere Carbide (s. weiter unten).

Über die zur Herstellung der verschiedenen Carbide nötigen Energiemengen, das *spez. Gew.* und Zusammensetzung der entwickelten Gase berichtete zusammenfassend MINET (s. Literatur S. 107).

Manche Carbide, vielleicht alle, zersetzen sich bei zu hohen Temperaturen wieder, indem das Metall verdampft; manchmal verdampft auch das Carbid als solches.

Klassifikation. Wie bereits bemerkt, klassifiziert man die Carbide gerne nach den Gasen, die sich durch Reaktion mit Wasser oder verdünnter Salzsäure entwickeln, und hat die Hoffnung daran geknüpft, Anhaltspunkte über die Konstitution

der Carbide zu bekommen. Einen solchen Versuch machte z. B. HÖNIGSCHMIDT (s. Literatur S. 107), jedoch mit allem Vorbehalt. Die Klassifikation MOISSANS (*Compt. rend. Acad. Sciences* **122**, 1462 [1896]; *Ztschr. Elektrochem.* 8, 44 [1902]) hat viele Nachahmer und Verbesserer gefunden. Nach ihm sind die Carbide von *Si*, *Ti*, *Zr*, *V* (Typus *SiC*) gegen Wasser indifferent, hart, desgleichen Mo_2C, W_2C, Cr_4C und Cr_3C_2. Reines Acetylen geben mit Wasser die Carbide der Alkalimetalle (Typus Li_2C_2) und Erdalkalimetalle (Typus CaC_2), reines Methan Al_4C_3 und Be_4C_3. Mn_3C_2 gibt gleiche Mengen von $CH_4 + H_2$. *Y*, *Th*, *Ce*, *La* (Typus CeC_2) geben wechselnde Gemische von $CH_4 + C_2H_2$, die beiden letzten auch feste und flüssige Kohlenwasserstoffe.

Von einem anderen Gesichtspunkte klassifiziert RUFF (*Ztschr. Elektrochem.* 24, 162 [1918]). MOISSAN hat nur Carbide dargestellt, die durch Sättigung mit *C* entstehen; es gibt aber zahlreiche andere, besonders bei den Schwermetallen solche des Typus M_3C und *MC*. Wie man sich in Anbetracht der Formeln Fe_3C, Cr_5C_2, $Cr_{10}C_4$, Al_4C_3, Mo_2C, *WC*, W_2C, W_3C und anderer mit der Wertigkeitslehre auseinandersetzen kann, ist vorläufig noch gänzlich unentschieden. Das gelegentliche Auftreten von Oxalsäure bei der Behandlung mit Säuren deutet darauf hin, daß die obigen Formeln teilweise vielleicht zu verdoppeln sind. Beim Verdampfen zerfallen alle Carbide zum Teil. Das Carbid ist umso beständiger, je negativer das Metall ist, wie z. B. Fe_3C fast völlig zerfällt, Al_4C_3 sehr wenig. Ob die Diagramme Temperatur/*C*-Gehalt bei allen Carbiden solche Klassifikation zulassen, muß die Zukunft lehren.

NISCHK (*Ztschr. Elektrochem.* 29, 273 [1923]) suchte die Neigung der Metalle, Kohle aufzunehmen oder Carbid zu bilden, dadurch zu vergleichen, daß er 2 Metalle miteinander und mit Kohle einschmolz. Man kann dabei 4 Fälle unterscheiden, je nachdem sich die Metalle miteinander legieren oder nicht, und je nachdem beide oder nur eines von ihnen Carbid bildet. So legieren sich *Cu* und *Cr* nicht, auch bildet nur *Cr* Carbid; $Fe + Cr$ bilden keine Legierung, aber beide Carbide; $Cu + Al$ legieren sich, doch nur *Al* gibt Carbid; die Verbindung $AlCu_3$ wird durch Zusatz von *C* zerstört, ebenso Fe_2W, von denen beide Carbide geben. Durch Zusatz von Oxyden entstehen aus den ternären Systemen, die sich durch Dreieckskoordinaten darstellen lassen, quaternäre, die man mit Hilfe eines Tetraeders graphisch darstellen kann. NISCHK hat den Einfluß von *Cu*-Zusatz auf die Carbide für das ganze periodische System durchgearbeitet, mit Ausnahme der Alkalimetalle. Bei den meisten Metallen entzieht das *Cu* dem Carbid einen Teil des Metalles. *Ba* und *Sr* gehen trotz der Anwesenheit des *Cu* quantitativ in Carbid über, von *Ca* und *Mg* geht ein Teil des Metalles ins *Cu*, von *Be* und *Al* mehrere Prozente. Die Neigung zur Carbidbildung ist bei *Be*, *Si* und *Ti* sowie *Cr* und *Mo* noch sehr groß, während *Mn* sich in großen Mengen im *Cu* löst. Die Neigung nimmt gemäß der Stellung des Metalles im periodischen System weiter ab und verschwindet fast bei *Co* und *Ni*. Technisch wichtig kann werden, daß hier eine Methode nahe liegt, *Ti*, *Si*, *Be*, *B* u. a. in das *Cu* einzuführen, wobei Legierungen entstehen, die als Zusätze zu Messing, Bronze u. dgl. von Nutzen sein können.

Im Anschluß daran sei noch auf folgendes hingewiesen:

Die mit einem schrägen Streifen durch das periodische System vom *B* über *Sc*, *C*, *Si*, *Ti*, *Zr*, *Nb* bis *Ta* liegenden Elemente der Grenze Metalle-Metalloide bilden Carbide verschiedener Zusammensetzung, von denen je mindestens eines sich durch sehr große Härte und Unangreifbarkeit gegenüber chemischen Reagenzien auszeichnet, so daß sie als Schleifmittel und für feuerfeste Massen verwendbar sind. Der härteste anorganische Stoff scheint Borcarbid zu sein; die Härte nimmt dann über Diamant, Siliciumcarbid u. s. w. in obiger Reihe ab.

Die Carbide von Vanadium sowie die Carbide der 6. Gruppe (*Cr*, *Mo*, *W*, *U*) erteilen dem Eisen besondere Eigenschaften und haben daher technisches Interesse. Über ihren Zustand in Spezialstählen findet man reichliches Material in den *Science*

reports of the Tôhoku imperial University, von 1918 ab, vor, Arbeiten von HONDA, MURAKAMI und ihren Mitarbeitern. Ferner hat RUFF mit seinen Mitarbeitern die Löslichkeit von Kohlenstoff in diesen Metallen (ferner in den Eisenmetallen, *Mn, V, Nb, Ta, Ti* und *Zr*) bezüglich ihrer Temperaturabhängigkeit untersucht, um das Existenzgebiet der Carbide festzustellen. Darnach bilden sich bei hohen Temperaturen durchweg höhere Carbide bei *Fe, Ni, Co, W, Mo*, die aber beim Abkühlen unter Graphitabscheidung zerfallen. Die Richtung der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichte Metall + $C \rightleftarrows$ Carbid ersieht man aus dem Vorzeichen der Bildungswärmen: $-15,6$ *Cal.* für Fe_3C, -394 für Ni_3C, $+12,9$ für Mn_3C; dementsprechend ist auch Ni_3C sehr unbeständig im Gegensatz zu Mn_3C. Damit stimmt der Befund von HEMPEL (*Ztschr. angew. Chem.* **17**, 269 und 321 [1904]), daß bei der elektrolytischen Auflösung des C-haltigen *Fe* und *Co* ein Teil des *C* als Verbindung ungelöst bleibt, beim *Ni* als Graphit. Die Carbide FeC_2, NiC_2, CoC_2 und MnC_2 soll man nach DURAND (*Compt. rend. Acad. Sciences* **177**, 698 [1923]) durch Reduktion der Chloride in Lösung gewinnen können.

Bei sehr hohen Temperaturen verdampft aus den Carbiden von *Fe, Mn, Ni* und *Co* das Metall, Graphit bleibt zurück, womit die Tatsache zusammenhängt, daß Metalldampf keine Kohlung erleidet, so daß in Lichtbogenöfen trotz der Anwesenheit der Kohlenelektrode z. B. fast kohlenstofffreies Eisen entstehen kann.

Über die Theorie der Gleichgewichte in den Systemen Metall/*C*/*H* und Metall/*C*/*O*, und den Nachweis der Carbide s. auch MEYER und SCHEFFER (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 46, 513 [1927]). – Ein viel benutztes Verfahren zur Isolierung von Carbiden aus Legierungen durch anodische Auflösung stammt von WEYL und wurde von ARNOLD und READ (Proc. Inst. mech. Engin 2, 223 [1914]) weiter ausgearbeitet, dann von den obenerwähnten japanischen Forschern weitgehend verwendet, so z. B. von ISHIWARA (Science rep. Tôhoku imp. Univ. 6, 285 [1918]) für magnetometrische Untersuchungen. Der Zerfall der Carbide verrät sich deutlich durch plötzliches Ansteigen der Suszeptibilität. Die Härte der 4wertigen Carbide bestimmte FRIEDRICH (Fortschr. d. Chem., Physik u. physik. Chem. 18, 5 [1926]) zu 9–10.

Verwendung. Die technische Verwendung hat, auch wenn man von den Eisenlegierungen absieht, in den letzten Jahren sehr stark zugenommen. Näheres darüber sieht man auf den folgenden Seiten sowie unter Calciumcarbid, Siliciumcarbid. Die Möglichkeit, über die Carbide hinweg synthetisch zu organischen Stoffen zu kommen, beschränkt sich vorläufig fast ganz auf die Verwendung des Acetylens aus CaC_2, doch dürfte hier noch manches zu erreichen sein. Als Beispiel führen wir das *D. R. P.* 346 065 von PLAUSON und TISCHENKO an, nach welchem man aus Carbiden bei 500–700° mit überhitztem Wasserdampf verschiedene Kohlenwasserstoffe erhalten kann. CaC_2 z. B. soll ein Gemisch geben, das über 60% Benzol enthält, $CaC_2 + Al_4C_3$ bei 600° im Vakuum Pentine, Pentene u. dgl. Auch die Carbide von *Mn, Ce, La, U* u. a. sind in dieser Hinsicht interessant.

Elektrische Widerstände werden vielfach aus Carbiden gemacht; auch leicht schmelzbare werden dafür als Bindemittel verwendet. So empfehlen die RESISTO ELECTR. MANUFACTUR CO. und RUZICKA (*D. R. P.* 821 411) einen Motoranlaßwiderstand aus Borcarbid, Eisencarbid, Feldspat und Glycerin. Ferner hat sich die METALLBANK und METALLURGISCHE GESELLSCHAFT A. G. im *D. R. P.* 334 475 die Herstellung von Anoden für Schmelzflußelektrolyse aus Carbiden patentieren lassen. Man vermeidet durch sie die Entwicklung von *Cl, S* und *O*, die unter Graphitabscheidung das Metall aus dem Carbid herauslösen, wodurch zugleich die Zersetzungsspannung stark erniedrigt wird, sogar unter Umständen negativ werden kann, wenn die verwendeten Carbide endotherm sind. CaC_2 eignet sich für die Herstellung von *PbCa* aus $CaCl_2$ mit *Pb*-Kathoden, auch für *Al-Ca* mit *Al*-Kathoden. Für die Herstellung von *Al* aus Tonerde nimmt man Anoden aus *Al*-Carbid und *C* u. s. w.

Aluminiumcarbid, Al_4C_3, zuerst von H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Ann. Chim.* [3] **43**, 15 [1855]) beschrieben, bildet gelbe, durchsichtige, gut spaltbare, optisch einachsige Krystalle (H. MOISSAN, *Compt. rend. Acad. Sciences* **119**, 17 [1894]). *D* 2,36.

Al_4C_3 entsteht nach GNIADEK (Dr.-Ing.-Diss. München 1913) leicht aus *Al* und *C*, nach RUFF und JELLINECK (*Ztschr. anorgan. Chem.* **97**, 312 [1916]) nur dann rein, wenn die Ausgangsmaterialien rein sind und wenn man Stickstoff sorgfältig fernhält, den es leicht addiert, am besten unter H_2-Atmosphäre; ferner nach ZENGHELIS (*Ztschr. physikal. Chem.* **46**, 287 [1903]) aus *Al*-Pulver und Ruß oder Graphit im Sauerstoffstrom. BRINER und SENGLET (*Journ. Chim. physique* **13**, 351 [1915]) stellten fest, daß der Vorgang umkehrbar ist, u. zw. dissoziiert nach FICHTER und OESTERHELD (*Ztschr. Elektrochem.* **21**, 50 [1912]) das Carbid im Vakuum bei 2000° schnell unter Zurücklassung von Graphit. Nach OHMANN (Zeitschr. physik. chem. Unterricht **34**, 76 [1921]) entsteht es, wenn man einen CO_2-Strom auf *Al*-Pulver richtet, das durch Zündmischung hoch erhitzt ist.

FELOTIEW und ILJINSKI (*Ztschr. anorgan. Chem.* **80**, 113 [1913]) fanden bei der Elektrolyse von Kryolith-Tonerde-Mischungen bei 1,3—1,2 *V* einen Knick der Zersetzungsspannung infolge von kathodischer Carbidbildung; auch ohne Strom bilden *Al* und *C* unter geschmolzenem Kryolith bei 1000—1100° das Al_4C_3. MOISSAN (*Compt. rend. Acad. Sciences* **125**, 840 [1807]) gewann es durch Zusammenschmelzen von Tonerde mit Calciumcarbid im elektrischen Ofen; s. ferner MOISSAN, *Compt. rend. Acad. Sciences* **117**, 679 [1893]; **119**, 16, 935 [1894]); C. MATIGNON, *Ann. Chim.* [8] **13**, 276 [1908]; J. N. PRING, *Proceed. Chem. Soc.* **24**, 240 [1908]; *Journ. chem. Soc. London* **93**, 2101 [1908]; S. A. TUCKER und H. R. MOODY, Journ. of Soc. Chem. Ind., Amerika **20**, 970 [1901]; P. ASKENASY und Mitarbeiter, *Ztschr. Elektrochem.* **14**, 811 [1908]; **16**, 559 [1910].

Ein anderes Carbid, Al_3C_2, läßt sich nach RUFF und JELLINECK (l. c.) herstellen, wenn man *Al* und *C* in entsprechendem Verhältnis zusammenschmilzt.

Bei 2200° zerfällt das Al_4C_3 unter Atmosphärendruck (im Wasserstoffstrom) in Graphit und *C*-haltiges Metall. Schon bei 1900—2000° erhält man deshalb kein Al_4C_3. Es entwickelt mit Wasser nur Methan; doch stets ist diesem Wasserstoff (7—8%) beigemengt, wohl infolge der Anwesenheit eines kohlenärmeren Carbides oder von *Al*. Aus ausgelesenen Stücken kann man reines Methan erhalten. Der Dampf des Carbides ist bei höheren Temperaturen *C*-reicher als bei niedrigeren, bei 2270° unter 1 *Atm.* enthält er 13—14% *C*, also 50—55% Carbid. Bei niedrigeren Drucken verdampft, wie RUFF (*Ztschr. Elektrochem.* **24**, 159 [1918]) mitteilt, das Al_4C_3 bis etwa 2200° unter teilweisem Zerfall, ohne zu schmelzen. Der singuläre Punkt, wo graphitgesättigtes *Al*, festes Carbid, Graphit und Dampf im Gleichgewicht sind, liegt bei 400 *mm* Druck ungefähr bei 2200°; bei 2320° ist der Dampfdruck ungefähr 1000 *mm Hg*. Im Stickstoffstrom bildet es Nitrid, im Sauerstoffstrom Oxyd und *CO*.

Verwendung. HILPERT und DITMAR (*B.* **46**, 2738 [1913]) finden, daß Al_4C_3 in salzsauren Metallchloridlösungen Metall-Methyl-Verbindungen gibt, die man bis dahin nicht kannte, so Quecksilbermethylchlorid, auch *Hg*-Dimethyl; ähnlich erhält man häßlich riechende Verbindungen aus anderen Metallsalzlösungen, *Bi*-Trimethyl, *Sn*-Methyl, Methylverbindungen von *As, Sb, Cu*; Sulfide geben Stoffe mit entsetzlichem Geruch.

Die DEUTSCH-LUXEMBURGISCHE BERGWERKS- UND HÜTTEN-A.-G. und HILPERT benutzen das *Al*-Carbid (*D. R. P.* 322988 [1916]), um *O*, *S* und *P* dem Stahl zu entziehen, ev. unter Zusatz von $CaCl_2$ als Verschlackungsmittel. PRING (Journ. chem Soc. Trans. **87**, 1530 [1905]) verwendet es zur Reduktion von Metalloxyden bei 1400°, STANDARD OIL CO. (*D. R. P.* 325474 [1917]) zur Herstellung von wasserfreiem $AlCl_3$ durch Überleiten von trockenem *HCl* über die Mischung von *Al* und seinem Carbid.

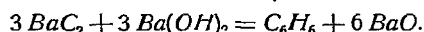
Bariumcarbid, BaC_2, *D* 3,75, entsteht genau wie Calciumcarbid (Bd. **II**, 749), aus *BaO* und *C* im elektrischen Ofen und liefert mit Wasser reines Acetylen. Zuerst stellte es MOISSAN her (*Compt. rend. Acad. Sciences* **118**, 683 [1894]) aus *BaO* und Zuckerkohle in seinem bekannten elektrischen Ofen; das von MAGNENNE (*Ann. chim.* [6] **28**, 257 [1893]) aus $BaCO_3 + C$ erhaltene Produkt war unrein. Die

Fabrikation nahm die FABRICA DI CARBURI E DERIVATI in Foligno (Italien) auf (R. BATTISTONI und R. ROSELLI, *D. R. P.* 211 337), ersetzte aber das Bariumoxyd durch Bariumcarbonat.

Nach SOCIETÁ ITALIANA DEI FORNI ELETTRICI und BARBIERI (*D. R. P.* 256 854 [1910]) erhält man BaC_2 neben BaS und BaO bei der Reduktion von $BaSO_4$ mit Kohle unter Zusatz von Alkalisulfiden im elektrischen Ofen. Porös bekommt man es nach GENERAL CHEMIC. CO. (*F. P.* 299 655), wenn man Kohle im Überschuß mit $BaCO_3$ im rotierenden elektrischen Ofen verschmilzt.

LIMB (*D. R. P.* 117 920 [1899]; *F. P.* 294 922; *A. P.* 680050; *Ztschr. Elektrochem.* 8, 102) reduziert die Sulfate unter Zusatz von Metallen und Metalloxyden. Die Carbidbildung tritt dann leichter ein als nach JACOBSON (*D. R. P.* 77168 und 89959 [1894]), der nur Sulfat und Kohle nimmt. Der S wird an das Metall gebunden. SEEBALD (*D. R. P.* 103 367) empfiehlt Zusatz von Sn und Pb. Gleichstrom wirkt hier besser als Wechselstrom. In anderen Patenten befaßt sich LIMB (*D. R. P.* 130 664 und *F. P.* 304 720) mit der Verarbeitung von Bariummanganerz (Psilomelan), mit dem er BaC_2 und verkäufliches Mangan gewinnen will, indem er erst das Erz reduziert, dann in einem anderen Ofen mit Zusatz weiterer Kohle BaC_2 herstellt. Technische Bedeutung haben alle diese Verfahren nicht, auch nicht für die Gewinnung von Bariumhydroxyd, für die sie anscheinend bestimmt waren.

Verwendung. NUGUES (*F. P.* 521 048 [1920]) schlägt BaC_2 als Ausgangsprodukt für die Herstellung von Acetaldehyd vor. Der $Ba(OH)_2$-Schlamm wird mit Saccharoselösungen zu Bariumsaccharat umgesetzt, dieses durch CO_2 in Zucker und $BaCO_3$ zerlegt; letzteres geht in den Betrieb zurück. Nach BRADLEY und JACOBS (*D. R. P.* 125 936) gibt BaC_2 mit $Ba(OH)_2$ oder $NaOH$ bei 600⁰ viel Benzol und wenig Naphthalin und Anthracen, bei 1200⁰ umgekehrt



$$3\,BaC_2 + 3\,Ba(OH)_2 = C_6H_6 + 6\,BaO.$$

Über die bei 680—700⁰ stattfindende lebhafte Absorption von N_2 unter Bildung von Bariumcyanid und -cyanamid s. A. FRANK und N. CARO; vgl. O. KÜHLING (*B.* **40**, 310 [1907]); derselbe und O. BERKOLD (*Ztschr. angew. Chem.* **22**, 193 [1900]); ferner ERLWEIN (*Ztschr. Elektrochem.* **9**, 842 [1903]). Auch findet sich eine ausführliche Literaturzusammenstellung bei ASKENASY und GRUDE (*Ztschr. Elektrochem.* 28, 130 [1922]). FRANK und CAROS Versuche ergaben, daß $BaCO_3$ mit Kohle und Stickstoff schon bei 1400⁰ ein Cyanamid-Cyanid-Gemisch gibt. Als primäres Produkt bei der Umsetzung ist mit vieler Wahrscheinlichkeit das BaC_2 anzusehen, das zunächst Cyanid, dann sekundär Cyanamid gibt.

Bariumcarbid soll auch zur Herstellung von Bariumhydroxyd dienen. Ferner ist das Carbid ein Bestandteil des Bariundums (s. Bariumoxyd, Bd. **II**, 112).

Berylliumcarbid s. Bd. **II**, 299. Es reagiert bei 1250⁰ mit N_2 unter Bildung von Be_3N_2, ebenso mit Ammoniak bei 950—1000⁰ (FICHTER und BRUNNER, *Ztschr. anorgan. Chem.* **93**, 84 [1915]).

Borcarbide sind drei festgestellt worden, B_2C_2, B_6C und unsicher B_3C.

B_2C_2 erhielt MÜHLHÄUSER (*Ztschr. anorgan. Chem.* 5, 92 [1894]), als er durch ein Gemisch von schwach geglühter Borsäure und viel Kohle einen Strom von 350 *Amp.* und 50 *V* hindurchschickte. (Die Zahlen gelten hier wie auch für die Angaben früherer Darsteller von Carbiden, wie MOISSAN u. s. w., natürlich nur für die Form und Größe des jeweils angewandten Ofens.) Es entstand eine schwarze, dem Graphit ähnliche Substanz, die bei höherer Temperatur zu einer metallähnlichen Substanz zusammenschmolz. B_3C glaubt PODSZUS (*E. P.* 204 337 [1923]) erhalten zu haben, als er B, B_6C oder BN mit der berechneten Menge C zusammenschmolz.

B_6C ist wegen seiner großen Härte das wichtigste von den drei Carbiden. JOLY (*Compt. rend. Acad. Sciences* **97**, 458 [1883]) hat es zuerst aus dem HAMPEschen AlB_6 gewonnen, später MOISSAN (*Compt. rend. Acad. Sciences* **117**, 42 [1893]; **118**, 556 [1894]) durch direkte Vereinigung von B und C oder durch Lösen der beiden Komponenten in anderen Metallen. Das Reaktionsprodukt wird durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure unter Zusatz von $KClO_3$ gereinigt. — TUCKER und

BLISS (*Journ. Amer. chem. Soc.* 28, 605 [1906]) sowie TUCKER (*D. R. P.* 206177 [1903]) wandten Druck an. Man erhitzt C und B_2O_3 im elektrischen Ofen ohne Zusatz, bis das Anhydrid glasig wird, rührt um und erhitzt weiter auf 2500°. Es entsteht reines, krystallinisches B_6C, metallähnlich, dicht und fest. Bei langsamer Abkühlung erhält man größere Krystalle, $D = 2{,}7$, leitend, härter als Korund (nach anderen härter als Diamant). Widerstände daraus widerstehen sogar dem elektrischen Lichtbogen. Es ist weniger bröcklig als Siliciumcarbid. — STÄHLER und EBERT (*B.* **46**, 2060 [1913]) gehen vom Nitrid aus. B_6C entsteht, wenn man BN im Graphitschiffchen auf über 2450° erhitzt; bei niedrigerer Temperatur erleidet das BN keine Veränderung. — ELEKTROCHEMISCHE WERKE, DREIBRODT, ESPIG und STRAUSS (*D. R. P.* 408354 [1923]) mischen Boracit mit Dextrin, Holzkohle und Koks, ev. unter Zusatz von Al, und erhitzen das Gemisch im elektrischen Ofen. — PODSZUS (*D. R. P.* 327509 [1916]) preßt BN mit C in Formstücke und erhitzt, um feste Stücke aus B_6C zu erhalten. Auch C-haltige Gase, ferner $NH_3 + C$ und $H_2 + CS_2$ sind als Reduktionsmittel geeignet, 2000° reichen aus. Bei höherer Temperatur soll das Carbid schmelzen und sehr gutes Schleifmittel geben.

Die außerordentliche Härte des Borcarbides gestattet die Verwendung zum Facettenschleifen von Diamanten, zum Schneiden von Glas, zur Bearbeitung von Carborundum- und Schmirgelscheiben, für Gesteinsbohrer u. s. w. WINDHOLZ (*E. P.* 8859 [1904]) mischt B_6C mit Korund zur Erzeugung von Schleifmitteln, auch als feuerfestes Material brauchbar. Durchbohrte Stücke sollen als Formen zum Ziehen von Draht, größere Stücke als Elektroden für elektrochemische Zwecke dienen. Die Chemisch-elektrische Fabrik „PROMETHEUS" G. M. B. H. (*D. R. P.* 174637) stellt elektrische Widerstandskörper aus Borcarbid dar. Geformte Kohlenstücke kann man ganz oder teilweise in Borcarbid überführen, wenn man sie in ein Gemisch von Kohle und Borsäure einbettet und durchglüht (FR. BÖLLING, *D. R. P.* 173066, 183133, 183134). Es eignet sich zu Bogenlichtkohlen, zu Klemmen für Bogenlicht u. s. w. (s. TUCKER, *D. R. P.* 206177; C. R. BÖHM, *Chem.-Ztg.* **31**, 985, 1014, 1039, 1049 [1907]). Über die Einwirkung von Bortrichlorid auf Kohle s. J. N. PRING und W. FIELDING (*Journ. chem. Soc. London* **95**, 1497 [1909]).

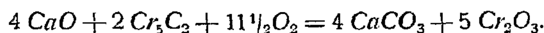
Calciumcarbid s. Bd. II, 749.

Cercarbid, CeC_2, und die Carbide der Metalle der seltenen Erden sind zum größten Teil von MOISSAN aus Oxyd und Zuckerkohle im elektrischen Ofen erschmolzen, z. B. die Carbide des Ce (*Compt. rend. Acad. Sciences* **122**, 357 [1896]), Y und Th (ebenda 573), La (ebenda **123**, 148, [1896]), Nd und Pr (ebenda **131**, 595, [1900]), Sm (ebenda 924), Y und andere; s. auch PETTERSSON (*B.* **28**, 2419 [1895]). Sie haben nur deswegen Aufmerksamkeit erregt, weil sie Gase verschiedener Zusammensetzung mit Wasser geben, jedes für sich jedoch, unter gleichen Bedingungen behandelt, annähernd dieselben Gase. Beimengungen, besonders von Graphit, ändern sie, ändern auch die Geschwindigkeit des Angriffs; das Verhalten ist ähnlich wie das des U, wo das graue Urancarbid zur Zersetzung 20—25 Tage, das weiße 3 Tage braucht, ersteres auch weniger H und mehr Äthan und Propylen gibt. Da Anwesenheit von Oxydationsmitteln, z. B. von $FeCl_3$, die Bildung anderer Kohlenwasserstoffe außer Acetylen verhindert, scheint es, daß der aus dem C_2H_2 entstehende H_2 durch Verzögerung seiner Entwicklung die Möglichkeit zum Hydrieren des Acetylens bekommt. Aus CeC_2 entstehen bei der Zersetzung mit Wasser: 13,4% H, 9% C_2H_6, 1% C_3H_8, 0,3% C_4H_{10}, 6% C_2H_4, 2,5% C_3H_6 und Homologe, 68% Acetylen. Weitere Angaben über die Gase aus anderen Carbiden der Metalle der seltenen Erden s. DAMIENS und LEBEAU (*Compt. rend. Acad. Sciences* **156**, 198 und **157**, 214 [1913]; *Ann. Chim.* [9] **10**, 137, 330 [1919]). In der Kälte entsteht im allgemeinen mehr C_2H_2 als in der Wärme. Die Farbe der Carbide ist gelb bis rötlichgelb, metallisch glänzend, durchscheinend; sie sind ziemlich weich, weicher als Glas. Alle addieren N unter Nitridbildung, liefern Nitride auch mit NH_3, geben jedoch keine gleichzeitig C und N enthaltenden Verbindungen; wenigstens tut CeC_2 es nicht.

Bei der Herstellung von Cercarbid erhält man nach FICHTER und SCHÖLLY (*Helv. chim. Acta* **3**, 167 [1920]) die besten Resultate mit 6 C auf 1 CeO_2. Das entwickelte Gas hängt in seiner Zusammensetzung etwas von der Wassermenge ab; jedenfalls erhält man nicht, wie DAMIENS berichtet, 120 cm^3/g, sondern höchstens 86 cm^3/g; etwas mehr gibt HCl-Lösung. Die besten Ausbeuten an Carbid erhält man bei 1600°, es schmilzt bei 1800°. Die Beimengung von Ce_2O_3, durch die das sonst rote Carbid eine goldglänzende Farbe bekommt, bleibt noch, wenn Überschuß von Graphit vorhanden ist; eine Analyse gab z. B. 60% CeC_2, 30% Ce_2O_3, 10% Graphit. Ausgesucht rote Teilchen geben nur Acetylenkohlenwasserstoffe, so daß auch hier die Beimengung die Ursache von Hydrierungen zu sein scheint. Nach MUTHMANN, HÖFER und WEISS (*A.* **320**, 231 [1902]) ist das CeC_2 ein geeignetes Ausgangsmaterial für reine Cerverbindungen, wenn man es mit Säuren zersetzt.

Chromcarbide. DEVILLE und DEBRAY (*Ann. Chim.* [3] **56**, 408 [1859]) erhielten glänzende Krystalle von Chromcarbid bei der Reduktion von chromhaltigen Ruthenverbindungen; nach GAUTIER und HALLOPEAU entsteht es neben Sulfid beim Glühen des Metalles in CS_2; das von MOISSAN (*Compt. rend. Acad. Sciences* **119**, 185 [1893]) beschriebene goldkäferglänzende Carbid Cr_4C ist wohl nitridhaltig gewesen. Dagegen ist die Existenz von Cr_5C_2 und Cr_3C_2 unzweifelhaft.

Cr_5C_2 entsteht als Bodenkörper bei der Abkühlung von Chromschmelzen mit 4–8,5% C und läßt sich durch anodische Auflösung oder mit kalter HCl als silberglänzende Krystalle isolieren. $D = 6{,}9$, *Schmelzp.* (ohne Zersetzung) 1665° (1700°). Cr_5C_2 ist gegen Königswasser beständig, von siedender *konz.* Salzsäure wird es langsam gelöst (RUFF und FÖHR, *Ztschr. anorgan. Chem.* **104**, 27 [1918]). HEDVALL und NORSTRÖM (Svensk. kem. Tidskr. **34**, 160 [1925]; *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **154**, 27 [1926]) beschreiben das Verhalten gegen O_2 in Gegenwart einer CO_2 bindenden Substanz:



$$4\,CaO + 2\,Cr_5C_2 + 11^1/_2 O_2 = 4\,CaCO_3 + 5\,Cr_2O_3.$$

Ist diese CaO, so setzt die Oxydation bei 456° ein, mit SrO bei 403°, mit BaO schon bei 243°. — NISCHK (*Ztschr. Elektrochem.* **29**, 273 [1923]) bezweifelt die Beweiskraft der Kurven von RUFF (s. u.) für die Existenz von Cr_5C_2; RUFF widerspricht (ebenda S. 409).

Cr_3C_2 entsteht nach MOISSAN (l. c.) stets beim Schmelzen von Chrom bei Gegenwart von mehr als 9,6% C; es ist fettig glänzend, $D = 5{,}6$ (nach RUFF und FÖHR = 66,83); härter als Quarz, weicher als Korund, schmilzt bei 1890° unter Zerfall in Cr_4C_2 (?) und Graphit. Säuren greifen es nicht an, schmelzendes KOH wenig, KNO_3 und Na_2O_2 oxydieren es leicht.

Das Gleichgewicht zwischen Cr_2O_3 und C gibt eine geradlinige Funktion zwischen T und $T \log p$, so daß $\log p = -\frac{11550}{T} + 11{,}375$ ist. Zwischen 886° und 1096° ist der Energieverbrauch für die Entwicklung von 1 *Mol.* CO etwa 52 800 *cal.* (HEUSLER, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **154**, 363 [1926]).

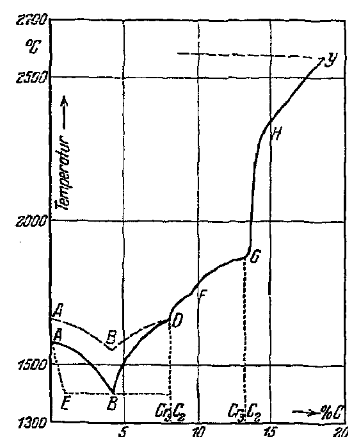


Abb. 21. Zustandsdiagramm Chrom/Kohlenstoff.

Die Resultate von RUFF und FÖHR (l. c.) bei Gleichgewichtsmessungen am System Chrom/Kohlenstoff sind in Abb. 21 skizziert. Von 0–4,3% C ist der Bodenkörper ein kohlehaltiges Cr, Mischkrystalle E mit höchstens 0,4% C; mit zunehmendem C sinkt der *Schmelzp.* von A, dem *Schmelzp* des reinen Chroms, bis zu dem eutektischen Punkt B zwischen Cr und Cr_5C_2. Folgende Tabelle beschreibt die Kurve:

Punkt . . .	*A*	*B*	*D*	*F*	*G*	*H*
Temp. . . .	1575 (1700)	etwa 1400 (1553)	1665	1750	1875	2300
% *C*	0	4,3	8,2	9,6	12,1	14,5

Von *G* bis *Y*:

Temp. . . .	1840	1960	2035	2140	2233	2348	2442°
% *C*	12,42	13,33	13,75	13,96	14,03	14,96	16.

Von B bis D ist Cr_5C_2 Bodenkörper, zwischen D und F wird Abscheidung von Cr_4C_2 vermutet, das bei Abkühlung zum Teil mit der Schmelze Cr_5C_2 gibt. Zwischen F und G liegt das Gebiet des Cr_3C_2, das bei höherer Temperatur mehr und mehr C löst, bis bei 2570° die an C gesättigte Metallschmelze siedet; der Dampf ist reines Chrom. Der Gesamtgehalt an C geht bis 16 bis 17%. *Oberhalb 8,5% C ist das Metall Cr völlig verschwunden.*

Dieses Schmelzdiagramm wurde von V. VEGESACK (*Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **154**, 30 [1926]) bestätigt und dahin ergänzt, daß der Punkt B (gestrichelte Kurve in Abb. 21) bei 1543° liegt; wahrscheinlich ist das der von vielen gefundene Haltepunkt, der für den Schmelzpunkt des Chroms gehalten wurde; der liegt aber nicht unter 1700°.

Die Legierungen oberhalb 8,5% C lösen sich nicht mehr in HCl; es sind nur Carbide vorhanden, die die Säurefestigkeit, auch in Legierung mit anderen Metallen, bedingen. Hierin und in seiner Härte liegt die große Bedeutung des Chromstahls.

Chromeisencarbide. Das ternäre System $Fe/Cr/C$ ist oft untersucht worden s. darüber unter Eisen.

Unter anderen befaßten sich damit BEHRENS und VAN LINGE (*Ztschr. analyt. Chem.* **33**, 513 [1894]), CARNOT und GOUTAL (*Compt. rend. Acad. Sciences* **126**, 1240 [1898]), JÜPTNER (Siderologie, S. 233), BARADUČ und MULLER (*Rev. Metallurgie* **1910**, 705), ARNOLD und READ (*Iron* **1**, 249 [1920]), RUSSELL (ebenda **2**, 247 [1921]), MONTPENNY (ebenda **1**, 493 [1920]), AUSTIN (ebenda **2**, 235 [1921]), OBERHOFFER und DAEVES (*Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **118**, 55 [1921]), dieselben und RAPATZ (*Stahl u. Eisen* **1924**, 432), FISCHBECK (ebenda **1924**, 715) u. a.

Eine Isolierung der harten Stäbchen im Ferrochrom gelang BEHRENS und VAN LINGE (*Ztschr. analyt. Chem.* **33**, 514 [1894]), bei *FeCr* mit 13% *Cr* gab die Analyse $Cr_2Fe_7C_3$, bei Stahl mit mehr *Cr* gab sie Cr_3FeC_2, mit gelöstem *C*. Ersetzt man in gekohltem *Fe* dieses durch *Cr*, so erscheint nach ARNOLD und READ (*Chem. News* **104**, 297 [1911]) schon bei 0,65% *Cr* das Chromcarbid. Die Legierungen mit mehr als 6% bestehen aus Chromiferroferrit nebst den Carbiden Fe_3C, Cr_3C_2 und vielleicht Cr_4C. Auch MURAKAMI (Scienc. Rep. of Tôhoku Imp. Univ. **7**, 217 [1918]) zieht das Cr_4C in Betracht, das sich im Austenit löse, bei wachsender Temperatur aber mehr und mehr zerfalle: $2\,Cr_4C = Cr_3C_2 + 5\,Cr$; beide Produkte lösen sich im Austenit; beim Abkühlen geht die Rückbildung von Cr_4C langsam vonstatten. Die physikalischen Eigenschaften des Chromstahls hängen hauptsächlich von der Menge des gelösten Cr_3C_2 ab, besonders die Härte (HONDA und MURAKAMI, ebenda **9**, 143 [1920]). Nach MATSUSHITA (ebenda **9**, 243 [1920]) tritt bis 1,2% *Cr* das α-Chromeisendoppelcarbid, oberhalb 1,2% ein γ-Doppelcarbid zu dem Cr_4C und *Cr*, gelöst im Ferrit.

Eisencarbid. Die Vermutung von KARSTEN (Akad. d. Wissensch. [1846]), daß Eisencarbid eine chemische Verbindung sei, ist seit 1885 von vielen Forschern bestätigt worden; damit sind aus älterer Zeit die Namen ABEL, MÜLLER, HOWE, MARTENS, WEDDING, LEDEBUR, SORBY, OSMOND u. a. verknüpft. Doch war die analytische Festlegung der Formel Fe_3C nach WEDDING (Handb. f. Eisenhüttenkunde 1891) kein Beweis für dessen Existenz im carburierten Eisen; ähnlich äußerten sich DONATH (*Österr. Ztschr. Berg-Hütten* **43**, 147 [1895]) und WEEREN (*Dinglers polytechn. Journ.* **229**, 9). Den Nachweis brachten MYLIUS, FÖRSTER und SCHÖNE (*Ztschr. anorgan. Chem.* **13**, 38 [1897]) durch elektrolytische und Säureauflösung; sie erhielten das zweifelfreie Resultat, daß Fe_3C mit 6,5% den Hauptbestandteil des Rückstandes bildet. Es ist haltbar an trockener Luft, wird durch feuchte oxydiert, wobei sich außer Oxyd ein brauner Kohlenrückstand bildet, wie ihn auch SCHÜTZENBERGER und BOURGEOIS (*Compt. rend. Acad. Sciences* **80**, 850 [1875]), ZABUDZKY (*B.* **15**, 946, Ref.) und DONATH (l. c.) aus Gußeisen erhalten hatten, und der ungefähr der Formel $C_{12}H_6O_3$ entspricht. Wasserdampf bei Rotglut gibt mit dem Carbidkohlenstoff $H_2 + CO_2 + CO$; Säuren liefern einige Prozent Kohlenwasserstoffe neben H_2. Am einfachsten isoliert man aus dem Stahl das Fe_3C durch Säuren, wobei die Ausbeute umso größer ist, je schwächer oder verdünnter die Säure ist; Essigsäure gibt die größte.

Ob außer dem Fe_3C andere Carbide für sich stabil sind, ist unsicher; wahrscheinlich nicht das von BEHRENS und VAN LINGE (*Ztschr. analyt. Chem.* **33**, 564 [1894]) gemutmaßte Fe_4C, dagegen vielleicht das Fe_2C, das nach RUFF und GOECKE (*Metallurgie* **8**, 417, 456, 497 [1911]) bei seinem Zerfall noch *FeC* als Zwischenprodukt gibt. HONDA, MURAKAMI und ihre Mitarbeiter (Japan. Journ. Physics **1**, 71, [1922]; Science Reports of Tôhoku imper. University **5**, 121, 135; **6**, 53, 59, 111, 133, 203, 213, 235, 285, 371; **7**, 43; **10**, 273 [1921]; **11**, 119; **12**, 257 [1924]; **14**, 377 [1925]) halten die magnetische Analyse für die geeignetste Methode zum Nachweis der Carbide, auch die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wendeten sie an (ebenda **6**, 111, 219, 321). Fe_3C besteht aus weißen, glänzenden Krystallen, *D* ist zu 7,07 und 7,4 bestimmt worden.

Über das System Eisen/Kohlenstoff, über das nach GUERTLER nicht weniger als etwa 200000 Druckseiten Originalarbeiten erschienen sind, muß auf das Kapitel Eisen verwiesen werden. Für den Vergleich mit Nickel und Kobalt sei hier die

Abb. 22 von RUFF und BORMANN (*Ztschr. anorgan. Chem.* 88, 386 [1914]) wiedergegeben.

Der *Schmelzp.* nimmt von 1500° durch den Kohlenzusatz ab bis zum eutektischen Punkt *B* bei 4,2% *C* und etwa 1140°. Die Unstetigkeit bei *D* entspricht der Zusammensetzung Fe_3C (6,68% *C*), der Knick bei *H* würde etwa Fe_2C entsprechen mit 9,7% C. Bei weiterer Temperatursteigerung nimmt die Gesamtlöslichkeit des *C* wieder ab bis 7,4% bei 2650°, wo die Legierung unter 30 *mm* Druck siedet.

Kobaltcarbid. Obwohl es z. Z. noch keine technische Bedeutung hat, sei das Diagramm des Systems Kobalt/Kohlenstoff nach RUFF und KEILIG (*Ztschr. anorgan. Chem.* 88, 410 [1914]) zum Vergleich (Abb. 23) wiedergegeben.

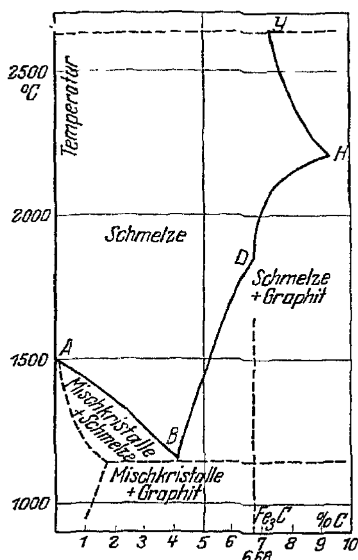


Abb. 22.
Zustandsdiagramm *Fe/C*.

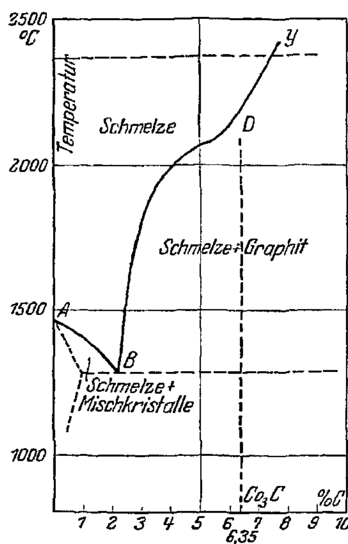


Abb. 23.
Zustandsdiagramm *Co/C*.

Die Kurve ist qualitativ ähnlich der von *Ni/C*; Eutektikum 2,4% *C* und 1300°. Bei *D*, entsprechend 6–6,5% *C* und 2100–2200°, zeigt die Kurve eine auf Co_3C hindeutende Inflektion, doch nimmt Co_3C noch weiteren Kohlenstoff auf. HEMPEL (*Ztschr. angew. Chem.* 17, 299 [1904]) gelangte bis zu 8,45%. Bei 2400° beginnt das Metall zu sieden. S. auch BOECKER (*Metallurgie* 9, 296 [1912]).

Carbide des Kupfers, Silbers und Goldes. Kupfercarbid verrät sich an der Struktur des mit *C* auf 1600° erwärmten *Cu*. Leitet man C_2H_2 in schwachsaure Cuprisalzlösungen schwacher Säuren, so entsteht ein schwarzer Niederschlag, der O_2 addiert und wenig C_2H_2 entwickelt. Die Zusammensetzung dieses Cupricarbides kennt man nicht (SÖDERBAUM, *B.* 30, 760 [1897]); es explodiert schon bei Erwärmen auf 70–80°. Isoliert ist dagegen das Cuprocarbid, Cu_2C_2, das durch Einleiten von C_2H_2 in ammoniakalische Cuprosalzlösung als braunroter Niederschlag entsteht und getrocknet stark explosiv ist (BERTHELOT, *Ann. chim.* [4] 9, 385 [1866]), nach FREUND und MAI nur dann, wenn Sauerstoff zutreten kann. Es bildet eine Anzahl von Doppelsalzen, auch das saure Acetylid, $Cu_2C_2C_2H_2$, und scheint in gewissen Lösungen negative Kohlenstoffionen abzuspalten. KEISER (*Amer. Chem. Journ.* 14, 285; 15, 535 [1896]) erhielt es rein durch Einleiten von C_2H_2 in Wasser, das Cu_2O suspendiert enthielt; die Zusammensetzung stimmt auf Cu_2C_2, ebenso wie die der analogen Carbide Ag_2C_2 und Hg_2C_2, was JONES (*Ztschr. Elektrochem.* 2, 666 [1896]) bestätigte. – Auch das Silberacetylid, Ag_2C_2, ist getrocknet explosiv; über die Explosivität s. STETTBACHER (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* 11, 1 [1916]). Es ist graugelb und schwärzt sich im Licht. Es löst sich wie Cu_2C_2 in Cyankalium, wird durch HNO_3 völlig zerstört. Bildungswärme aus *C* und *Ag* ist –87 *Cal.* Ag_2C_2 bildet eine große Anzahl von Doppelsalzen, die alle explosiv sind. – Goldcarbid, Au_2C_2, aus Goldsalzlösungen mit C_2H_2 gefällt, ist äußerst explosiv.

Lithiumcarbid, Li_2C_2, wurde zuerst von MOISSAN (*Compt. rend. Acad. Sciences* 122, 362 [1896]) durch Verschmelzen von Li_2CO_3 mit 4 *C*, durch GUNTZ (ebenda 123, 1273 [1896]; 126, 1866 [1898]) aus *Li* und *C*, sowohl aus amorpher Kohle wie Diamant und Graphit hergestellt. N_2 muß ferngehalten werden, da es Nitrid gibt; man arbeitet im Vakuum oder unter Argonatmosphäre. Auch *CO* und CO_2 geben mit *Li* das Li_2C_2, dagegen entstehen durch ungesättigte Kohlenwasserstoffe Gemische von *LiH* und Li_2C_2; CH_4 wirkt nicht ein. – *D* 1,65 bei 18°; bei Rotglut zerfallend. Bildungswärme aus Diamant und *Li* ist +11,3 *Cal.* Weiche, durchscheinende helle Krystalle, die mit Wasser reines Acetylen entwickeln. $LiHC_2$ ist nicht bekannt, jedoch $LiHC_2NH_3$, das sich zu C_2H_2, Li_2C_2 und NH_3 zersetzt.

Die Meinung von FREDENHAGEN (*Ztschr. physikal. Chem.* 98, 38 [1921]), daß Li_2C_2, in *LiH* gelöst, *C*-Ionen bildet, wurde durch GUNTZ und BENOIT (*Compt. rend. Acad. Sciences* 176, 970 [1923])

bestätigt. Anodisch entsteht bei der Elektrolyse *C* und H_2, welch letzteres stark auf Li_2C_2 einwirkt, wenn die Temperatur 600° überschreitet; jedoch wird in einem leicht schmelzbaren Gemisch von *LiH* mit *LiCl* oder *KCl* unter 0,1 *V* kein H_2 mehr abgeschieden, *C* jedoch noch bis 0,05 *V* herunter.

Magnesiumcarbid, MgC_2, erhielt BLACKMORE (*A. P.* 681 095) aus $MgF_2 + CaC_2$. Nach NANCE (*Journ. Soc. chem. Ind.* **1905**, 545) erhält man MgC_2 durch Erhitzen von *Mg* mit *CO* oder *C*. Es reagiert nicht so heftig mit Wasser wie CaC_2. Von technischem Interesse ist, abgesehen von der Bildung von Magnesiumnitrid aus dem Carbid, die Carburierung des Dolomites. Nach FÉRON (*F. P.* 529 084 [1920]) soll man aus dem aus gebranntem Dolomit nach dem üblichen Calciumcarbid-Verfahren hergestellten Gemisch von $MgC_2 + CaC_2$ eine um 12% höhere Acetylenausbeute erhalten als aus reinem CaC_2; das gleiche behauptete schon WITEHEAD (*A. P.* 553 796 [1896]).

Der Vorschlag von WOLLASTON (*E. P.* 15306 [1899]), Gips, Kieselgur, Dolomit in der Öl- oder Wassergasflamme zwecks Gewinnung von Carbid zu verschmelzen, sei nur ablehnend erwähnt.

Mangancarbide. Beschrieben sind mehrere Carbide, ein endgültiger Beweis daß außer Mn_3C mit 6,8% *C* noch andere existieren, ist nicht erbracht.

BROWN (*Journ. prakt. Chem.* **17**, 492 [1839]) erhielt durch Glühen von $Mn(CN)_2$ und $Mn(SCN)_2$ leichte, schwarze, brennbare Pulver, die er für MnC_2 bzw. *MnC* hielt. GAUTIER und HALLOPEAU (*Compt. rend. Acad. Sciences* **108**, 806 [1896]) erzeugten auf dem Metall durch Erhitzen in CS_2 auf 1300–1400° eine schwarze Kruste, aus der nach Auslösen des *MnS* glänzende Oktaeder der Zusammensetzung MnC_2 zurückblieben. Es handelt sich wohl in beiden Fällen um Lösungen oder Beimengungen von *C* im und zum Mn_3C, ebenso wie bei Carburierung von *Mn* mit CH_4 und $CH_4 + H_2$ durch HILPERT und PAUNESCU (*B.* **46**, 3479 [1913]), die bei 800–1000° Zusammensetzungen von $Mn:C = 2:3$ bis $1:2$ fanden; einen *C*-Gehalt entsprechend *MnC* erreichten sie nicht. Auf höhere Carbide schließen könnte man daraus, daß unter 8% Kohlenstoff enthaltendes *Mn* sich ohne Rückstand unter Entwicklung von CH_4 (mit wenig C_2H_2) löst, und daß erst die mehr *C* enthaltenden Legierungen fettigen Kohlenschlamm mit gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen liefern. Von 1% *C* ab sind die Mischungen ferromagnetisch mit einem Maximum bei 4%, schwach bei 6,8%, über 7% unmagnetisch. Die Leitfähigkeit liegt bei der Größenordnung von der des Mangans.

Mn_3C verrät sich nach TROOST und HAUTEFEUILLE durch die Wärme, die bei der Reduktion von $HgCl_2$ durch gekohltes Mangan entsteht: bei 4,8% *C* 1190 *cal.*, bei 5,8% 1010 *cal.*, bei 6,7% (Mn_3C) nur 260 *cal.*; nach langsamem Abkühlen konnten sie Mn_3C als Produkt von metallischem, hochglänzendem Aussehen und blätterigem Bruch isolieren, säurebeständig, an der Luft zu $MnCO_3$ verbrennend; *Schmelzp.* 1217°, $D = 6{,}89$, weicher als Gips, nach WEDEKIND magnetisch (Physikal. Ztschr. **7**, 805 [1906]; *Compt. rend. Acad. Sciences* **143**, 1229 [1907]); Verbrennungswärme zu Mn_3O_4 nach RUFF und GERSTEN (*B.* **46**, 400 [1913]), die es im elektrischen Vakuumofen herstellten, 411 *Cal.*, nach LE CHATELIER (*Compt. rend. Acad. Sciences*, **122**, 80 [1896]) 412,7 *Cal.*, Bildungswärme aus *Mn* und Diamant 10,4 *Cal.* MOISSAN (ebenda **116**, 349 [1893], und **122**, 421 [1896]) erhielt das Carbid aus *MnO* oder Mn_3O_4 und Kohle oder CaC_2, STADELER (*Metallurgie* **5**, 260 281 [1908]) im Kohlentiegel bei 2000°, MÜLLER und BARCK [1923] bei der Einwirkung von *Mn* auf $CO_2 + H_2$, wobei das CO_2 völlig verschwand und *MnO* neben Mn_3C entstand.

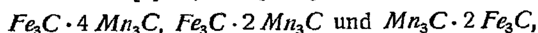
Nach MOISSAN (*Compt. rend. Acad. Sciences* **122**, 421 [1896] und **125**, 840 [1897]; auch *Ann. Chim.* [7] **9**, 302 [1896]) sowie nach WRAIGHT (*Metallurgie* **5**, 393 [1909]) entwickelt Mn_3C mit Wasser $CH_4 + H_2$, $Mn_3C + 6\,H_2O \rightarrow 3\,Mn(OH)_2 + CH_4 + H_2$, mit Säuren dagegen verschiedene Kohlenwasserstoffe. Nach WRAIGHT läßt es sich, in Gegenwart von *Fe* wenigstens, durch Oxyde und Gase wie H_2, O_2, CO_2 nicht entkohlen, auch nicht durch *Ca* oder *Al*. F_2 greift es in der Kälte an, Cl_2 erst in der Wärme, mit NH_3 entstehen bei Dunkelrotglut Nitrid und H_2.

HEUSLER (*Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **154** 353 [1926]) gelang es nicht, das Gleichgewicht $3\,MnO + 4\,C \rightleftharpoons Mn_3C + 3\,CO$ reproduzierbar zu bestimmen, da *Mn* bei 1100–1200° flüchtig ist und im Schiffchen nur ein Rest von wenig Mn_3C als glänzende Flitter zurückblieb.

Das System Mangan/Kohlenstoff ist mehrfach untersucht worden. STADELER (l. c.) fand übereinstimmend mit ROBERTS und WRAIGHT, daß bei 1430° der höchsterreichbare *C*-Gehalt 3,6% ist, bei 2000° erreicht man 6,72, dem Mn_3C entsprechend. MOISSAN hat allerdings Reguli erhalten, die 14,6% enthielten; vielleicht war hier *C* beigemengt. Nach KIDO [1921], der den *Schmelzp.* des Mn_3C bei 1217° fand, bilden Mn_3C und *Mn* eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen mit einem *C*-Maximum von 3,7% bei 1271°. RUFF und BORMANN (*Ztschr. anorgan. Chem.* **88**, 365 [1914]) kamen bis zu 7,12% *C*; der Siedepunkt einer solchen Schmelze liegt bei 1526°, bei 1580° tritt Spratzen auf; der Dampf enthält Carbid; sie halten es für nicht unwahrscheinlich, daß es noch *C*-reichere Carbide gibt, da sich die Carbide ohne Rückstand in *HCl* lösen und ungebundener *C* sich schwer löst, und da amorphe Kohle durch *Mn*-Dampf graphitiert wird.

Manganeisencarbide isolierten ARNOLD und READ (*Metallurgie* **7**, 553 [1910]) nach dem mehrfach erwähnten elektrolytischen Verfahren durch anodische Auflösung aus Stählen mit 0,9% *C* und 0,4–20% *Mn*; mit steigendem *Mn*-Gehalt im Eisen steigt auch der im Eisencarbid und wird zwischen 4–13% *Mn* im *Fe* konstant bei 23% *Mn* im Carbid, entsprechend $Mn_3C \cdot 3Fe_3C$. Die manganreichen Carbide sind dunkelgrau, getrocknet selbstentzündlich, die manganärmeren silbergrau. Nach MATSUSHITA (Tôhoku Rep. **8**, 79 [1919]) verhalten sich Manganstähle magnetisch wie Wolframstähle, dem $WC \cdot 4\,Fe_3C$ entspricht das $Mn_3C \cdot 3\,Fe_3C$. Die physikalischen Eigenschaften erklären sich hier

wie dort durch das Verschwinden des Zementits, das Auftreten und Verschwinden von Mn_3C, schließlich durch Erscheinen des Doppelcarbids und der festen Lösung von Mn im Fe. Ob die von GOUTAL und CARNOT (*Ann. Mines* [9] **18**, 263 [1900]) beschriebenen Doppelcarbide



$$Fe_3C \cdot 4\,Mn_3C,\ Fe_3C \cdot 2\,Mn_3C \text{ und } Mn_3C \cdot 2\,Fe_3C,$$

die verschiedenes chemisches Verhalten zeigen sollen, chemische Individuen sind, müßte nachgeprüft werden.

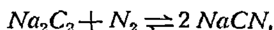
Molybdäncarbide. Es existieren sicher MoC und Mo_2C, wahrscheinlich auch höher gekohlte, wie Mo_3C_4 und Mo_2C_3.

Mo_2C wurde von MOISSAN (*Compt. rend. Acad. Sciences* **120**, 1320 [1895] und **125**, 839 [1897]) durch Zusammenschmelzen von 250 g MoO_2 und 50 g Zuckerkohle im Lichtbogenofen hergestellt, auch aus $MoO_2 + CaC_2$; es entsteht eine glänzende weiße Schmelze, aus der sich Mo_2C leicht isolieren läßt. Prismen, $D = 8{,}9$. – MoC erhält man aus Mo und reiner Kohle, wenn man Al hinzufügt, das durch sein Sieden eine zu hohe Temperatur hintertreibt. MOISSAN und HOFFMANN (*B.* **37**, 3324 [1904] und *Compt. rend. Acad. Sciences* **138**, 1558) erhielten auf diese Weise aus 25 g Mo, 25 g Al und 0,2 g Petrolkoks eine Schmelze von Aluminiumnitrid, in die dunkle Krystalle eingebettet waren, graue mikroskopische Prismen, $D = 8{,}4$, härter als Quarz, weicher als Rubin; gegen H_2 bei Rotglut indifferent, in F_2 mit blendendem Licht verbrennend. Cl_2 greift bei Rotglut an, Br_2 wenig, J_2 nur oberflächlich. An der Luft zersetzt es sich zu $MoO_3 + CO_2$. Wasserdampf ist bis 500–600° ohne Wirkung. Gegen Alkalien ist MoC beständig.

FRIEDRICH und SITTIG (*Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **144**, 169 [1925]) fanden die *Schmelzp.* von MoC bzw. Mo_2C bei 2840° bzw. 2500–2600° abs. bei gleichzeitiger Zersetzung. Spezifische Leitfähigkeit $\sigma = 0{,}5 \cdot 10^{-4}$ bzw. $0{,}98 \cdot 10^{-14}$. Härte von Mo_2C gegen 7. – HILPERT und ORNSTEIN (*B.* **46**, 1669 [1913]) suchten über die Carbidbildungstendenz durch Vergleich mit den Zersetzungstendenzen von CO ($\rightarrow C + CO_2$) und CH_4 ($\rightarrow C + H_2$) Anhalt zu bekommen. Bei CH_4 nimmt sie, bei 600° schon deutlich erkennbar, mit wachsender Temperatur zu, bei CO ab, das zwischen 700–1000° noch kein freies C gibt. Durch Beimischung von H_2 bzw. CO_2 wird die C-Abscheidungstendenz vermindert, und die Bildung von Metallcarbiden in CO gibt so ein Bild von der freien Bildungsenergie. Molybdänpulver verwandelt sich in CO bei 1000° in das Mo_2C mit 5,9% C, dem für diese Temperatur höchstmöglichen C-Gehalt; bei 600° entsteht gleichfalls Mo_2C, wohl infolge der Langsamkeit der Bildung anderer Carbide bei dieser Temperatur (KOPPEL). Bei 700–800° wird letztere lebhafter; es entsteht zuerst schnell MoC, dann unregelmäßig Mo_3C_4, schließlich als oberste Grenze Mo_2C_3 mit 15,8% C.

Die technische Verwendung der Mo-Carbide schließt sich eng der der Wolframcarbide an.

Natriumcarbid, Na_2C_2, entsteht nach FORCRAND (*Compt. rend. Acad. Sciences* **120**, 1215 [1895]) durch Überleiten von C_2H_2 über Na, nach MATIGNON (ebenda **124**, 775, 1026 [1897]) geht die Reaktion über $NaHC_2$; MOISSAN gewann es aus C_2H_2 und NaH (ebenda **127**, 913 [1898]; **137**, 463 [1903]). Durch Einleiten von C_2H_2 in NH_3, das Na gelöst enthält, bekommt man $Na_2C_2C_2H_2$ mit 95% Ausbeute, das sich nach MOISSAN im Vakuum und nach MATIGNON bei 220° im H_2-Strom zu $Na_2C_2 + C_2H_2$ zersetzt. Die Zersetzung tritt nach PICON (*Compt. rend. Acad. Sciences* **173**, 155 [1921]) bei 180–200° ein, im Vakuum schon bei 105°. – D des Na_2C_2 1,575. Bei 290° in Na und Graphit zerfallend. Bildungswärme nach FORCRAND (*Compt. rend. Acad. Sciences* **124**, 1153 [1897]) –9,8, nach MATIGNON (ebenda **125**, 1033 [1897]) –8,8, die des $NaHC_2$ ist –29,2 *Cal.* Mischungen mit Oxydationsmitteln sind hoch explosiv. Na_2C_2 ist nach GUERNSEY und SHORMAN (*Journ. Amer. chem. Soc.* **47**, 1932 [1925]) das Zwischenprodukt bei der Herstellung von $NaCN$ aus N_2, Na_2CO_3 und C mit Fe als Katalysator, jedenfalls läßt es sich im Reaktionsgemisch nachweisen. Es ist nicht die Carbidbildung, die durch Fe beschleunigt wird, sondern die Reaktion



$$Na_2C_2 + N_2 \rightleftharpoons 2\,NaCN,$$

die ohne Fe erst bei 700–800°, mit Fe bei 600° einsetzt. S. auch Cyanverbindungen.

Nickelcarbid. DÖBEREINER (N. Tr. 4, 1, 293) fand, daß C-haltiges Ni magnetisch bleibt, spröde und messinggelb ist, wenig dehnbar. HEMPEL (*Ztschr. angew. Chem.* **17**, 299 [1904]) gelangte bis zu 6,25% C. Ni_3C dürfte in jedem gekohlten Ni zu finden sein, isoliert wurde es aber nie, da es, wie die negative Bildungswärme zeigt (s. S. 94), sehr unstabil ist, indem es in Ni und C zerfällt. BRINER und SENGLET (*Journ. Chim. physique* **12**, 432 [1914] und **13**, 351 [1915]), die es bei 2100° herstellten, konnten es im Dünnschliff erkennen, wenn sie schnell von 2000° auf 1000° abschreckten; bei 1600° ist der Zerfall noch sehr schnell, bei 300° unmerklich. FRIEDRICH und LEROUX (*Metallurgie* **7**, 10 [1910]), die im TAMMANN-Ofen Ni unter Holzkohle schmolzen, fanden den eutektischen Punkt bei 1318° und 2–2,5% C; bei 1400° löst Ni 1% C. Legierungen unter 1% sind grobkrystallin und sehr spröde, höher gekohlte zäh. Das nach den Versuchen von RUFF und MARTIN (*Metallurgie* **9**, 143 [1912]) und nach anderen von RUFF und BORMANN (*Ztschr. anorgan. Chem.* 88, 386 [1914]) konstruierte Diagramm Abb. 24 zeigt, daß bei etwa 1311° und 2,2% C der eutektische Punkt (B) liegt, bis zu welchem längs der Linie AB der Schmelzpunkt des Ni mit dem Kohlengehalt sinkt. Oberhalb AB ist alles geschmolzen, unterhalb fallen Mischkrystalle von gekohltem Metall (C-Gehalt des Punktes E) und Ni_3C aus. Längs BD scheidet die Schmelze beim Erkalten Graphit aus, d. h. Ni_3C ist unterhalb der durch BD angezeigten Temperaturen unbeständig und zerfällt in Ni und C. Bei 2100° und 6,4% C (Punkt D) ist die Zusammensetzung der Schmelze gleich der des Ni_3C, das dann aber bei noch höheren Temperaturen wieder etwas, wenn auch wenig, C verliert. Bei Punkt y, 2490° und 6,3% C, siedet das Metall unter 30 mm Druck, gibt Metalldampf mit nicht mehr als 0,28% C und hinterläßt Graphit; der Kp des reinen Ni ist 2400°.

Siliciumcarbid s. d.

Tantalcarbid, *TaC*, entsteht durch Zusammenschmelzen von Ta_2O_5 und Na_2CO_3 mit Kohle, bei der Schmelztemperatur des Stahls mit Beimengung von *TaN*, bei der des Nickels ohne solche (JOLY, *Compt. rend Acad. Sciences* 82, 1905 [1876]). Messinggelbe, feine, glänzende Nadeln. Schöner ausgebildete Krystalle erhält man direkt aus Tantalit. Nach FRIEDRICH und SITTIG (l. c. bei *TiC*), $D = 13{,}96$, Härte 9—10, *Schmelzp.* 4000—4100° abs. In kohlender Atmosphäre unzersetzt schmelzend. $\sigma = 1{,}75 \cdot 10^{-4}\,\Omega$. Das Oxyd-*C*-Gemisch reagiert bei 1200—1250°. Das Carbid ist in Säuren unlöslich. — Nach RUFF und SCHILLER (*Ztschr. anorgan. Chem.* 72, 329 [1911]) läßt es sich aus Tantaloxyd und Zuckerkohle im Lichtbogen gewinnen, verhält sich wie *Ti* im Sinne der V. ARKELschen Versuche (l. c., *TiC*).

Thoriumcarbid, ThC_2, reiht sich dem Cercarbid in seinem Verhalten sehr an. Nach LEBEAUX und DAMIENS (l. c. bei Cercarbid) gibt es mit Wasser 50% H_2, 14% CH_4, 23,5% C_2H_6 und 1,3% Acetylenkohlenwasserstoffe. Dabei entsteht $Th(OH)_4$. $D = 8{,}96$. Über die Herstellung s. außer MOISSAN noch TROOST (*Compt. rend. Acad. Sciences* 116, 1229 [1893]), MOISSAN und ETARD (ebenda 122, 573 [1896]; *Ann. Chim.* [7] 12, 427 [1897]). Die von MOISSAN hergestellten *C*-ärmeren Carbide, die Oxyd enthalten, eignen sich vorzüglich zur Herstellung reiner Thoriumverbindungen.

Titancarbid, *TiC*, findet sich neben Titancyanstickstoff in den Hochofensauen (FRANK, *Stahl u. Eisen* 17, 453 [1897] und SHIMER, *Chem. News* 55, 156 [1887]). — MOISSAN (*Compt. rend. Acad. Sciences* 120, 291 [1895]; ebenda 125, 842 [1897]) gewann es bei Verwendung hoher Stromstärken (1000 *Amp.*) in seinem Ofen aus TiO_2 und Kohle als geschmolzene, krystallinisch erstarrende Masse oder in Krystallen; der Einschluß von Graphit weist darauf hin, daß bei höherer Temperatur höher gekohlte Carbide entstehen. RUFF (*D. R. P.* 286054 [1914]) erhielt feinpulveriges Carbid durch Erhitzen des Oxydes in kohlender Atmosphäre mit oder ohne Zusatz von Kohle; 1 *kg* Rutil wird mit 450 *g C* erst auf 1300°, dann langsam weiter erwärmt, doch ohne es zum Schmelzen kommen zu lassen. — TITANIUM ALLOY MANUFACT. CO. (*D. R. P.* 292470 [1913]) benutzt das Metall, mit dem das *Ti* später legiert werden soll, als Medium, setzt so viel TiO_2 und *C* hinzu, daß eine möglichst titanreiche Legierung entsteht, erhitzt, daß gerade die Bildungstemperatur des *TiC* erweicht wird, und schreckt ab.

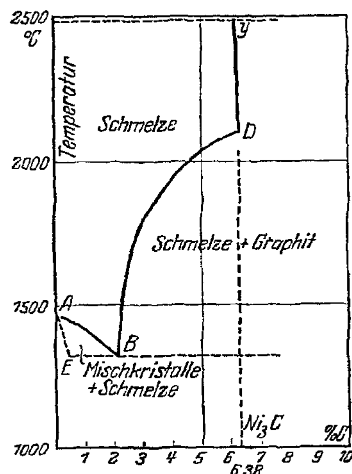
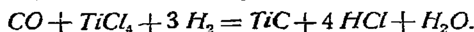


Abb. 24.
Zustandsdiagramm *Ni/C*.

Über die Härte sind die Mitteilungen widersprechend. Während LOUGUININE (*Electrochem. met. Ind.* 3, 178 [1905]) es für härter als Carborundum erklärt, ist es nach ASKENASY (Jahrb. d. Elektroch. 12, 738 [1905]) nicht härter als *Si*. Nach FITTIG und FRIEDERICH (*Ztschr. anorgan. Chem.* 144, 169 [1925]) liegt die Härte zwischen 9 und 10. Nach ihnen leitet es gut, $\sigma = 1{,}8-2{,}5 \cdot 10^{-4}$, bei der Schmelztemperatur, die bei 3400—3500° abs. liegt, $= 7 \cdot 10^{-4}\,\Omega$. Es schmilzt ohne *C*-Abscheidung, Herstellungstemperatur mit $TiO_2 + C$ bei 1700—1800°. Wasserdampf greift das Carbid bei 700° nach RUFF und TREIDEL (*B.* 45, 1364 [1912]) nicht an; es löst sich aber in heißem Königswasser. Das Carbid scheidet sich, wie V. ARKEL (Physica 4, 286 [1924]) berichtet, auf glühendem Wolframdraht als zusammenhängende krystallinische Schicht ab, bei Einwirkung von:

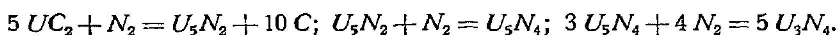


$$CO + TiCl_4 + 3\,H_2 = TiC + 4\,HCl + H_2O.$$

Die Krystallform ist kubisch, vom *NaCl*-Typus, die Röntgenogramme sprechen für neutrale Atome als Gitterpunkte. Molekularvolumen 11,8, $D = 4{,}25$. — Die *AEG* verwendet das Carbid zur Herstellung von Bogenlampenelektroden (*D. R. P.* 231231, 234466), indem sie ihm einen genügenden Zusatz von Chromcarbid oder Schwefel, Selen u. s w. gibt, der die Lebensdauer der Elektrode wesentlich erhöht; die GENERAL ELECTRIC CO. (*E. P.* 13381 [1905]) empfiehlt dafür ein Gemisch von B_6C, *TiC* und *C*. Nach einem anderen Patent (*E. P.* 20810 [1904] zusammen mit BRITISH THOMSON HOUSTON CO.) eignet es sich als Schutzbelag für elektrische

Widerstandsöfen. RUFF und TREIDEL (l. c.) benutzten es, wenn es aus Zuckerkohle und TiO_2 unter Wasserstoffatmosphäre bei 1800°—2000° hergestellt wurde, als günstiges Ausgangsmaterial für reine Titanverbindungen. Nach RUFF (*Ztschr. angew. Chem.* **86**, 389 [1914]) ist Titancarbid zwar für die Herstellung von feuerfesten Tiegeln brauchbar, die Herstellung ist aber schwierig.

Urancarbid. Die Verwandtschaft des Urans zum C ist so groß, daß in einem Ofen mit Kohleelektroden die Erzeugung eines C-freien Metalls ausgeschlossen ist. — Nach U. HEUSLER (*Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **154**, 363 [1926]) ergeben Gleichgewichtsmessungen, zwischen Oxyd und C, daß die Funktion zwischen $T \log p$ und p (Druck des CO) nicht ganz geradlinig verläuft, so daß die Wärmetönung nicht ganz konstant ist. Zwischen $t = 1480°$ und $1800°$ gilt angenähert $\log p = -\frac{19100}{T} + 12{,}09$. Der Energieverbrauch für die Entwicklung von 1 *Mol.* CO ist 87300 *cal.* Es gibt wohl nur das eine Carbid UC_2; was MOISSAN (*Compt. rend. Acad. Sciences* **122**, 274 [1896]) als U_2C_3 beschrieb, ist nach LEBEAU (ebenda **152**, 955 [1911]) nitridhaltig gewesen. — Nach RUFF und HEINZELMANN (*Ztschr. anorgan. Chem.* **72**, 63 [1911]) gewinnt man Urancarbid leicht aus Zuckerkohle und UO_2 oder U_3O_8. Es ist metallglänzend, von krystallinischem Bruch, härter als Bergkrystall, weicher als Korund; es entzündet sich an der Luft leicht, schon beim Pulvern im Mörser. *Schmelzp.* nach TIEDE und BIRNBRÄUER (*Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **87**, 129 [1914]) 2260°, nach RUFF und GOECKE (*Ztschr. angew. Chem.* **24**, II, 1459 [1911]) 2425° unter gleichzeitiger Verdampfung. — Durch Halogene und Säuren wird es bei höherer Temperatur angegriffen, Sauerstoff verbrennt es bei 370° zu U_3O_8; N_2 gibt bei 1100° Nitrid, was nach MOISSAN (l. c.) in drei Stufen geschieht:



$$5\,UC_2 + N_2 = U_5N_2 + 10\,C;\quad U_5N_2 + N_2 = U_5N_4;\quad 3\,U_5N_4 + 4\,N_2 = 5\,U_3N_4.$$

Die beiden Nitride U_5N_4 und U_5N_2 geben mit Säuren den gesamten Stickstoff als N_2 ab, dabei verschiedene Mengen H_2. — Das UC_2 ähnelt in seinem Verhalten gegen Wasser mehr den Carbiden des Th und der seltenen Erden als denen der anderen Metalle der 6. Gruppe. Wahrscheinlich entstehen nur C_2H_2 und H_2; doch hat letzteres, da die Zersetzung langsam ist, Zeit, mit dem Acetylen Kohlenwasserstoffe verschiedener Art zu bilden. Daher gibt auch C-haltiges UC_2, das 8—10mal so langsam reagiert wie das reinere weiße, nach LEBEAU und DAMIENS (*Compt. rend. Acad. Sciences* **156**, 1987 [1913]) nur etwa halb so viel H_2 und mehr CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10} u. s. w. als dieses und weniger Acetylenkohlenwasserstoffe; dazu entstehen nach MOISSAN, berechnet auf C, mehr als doppelt so viel flüssige und feste Kohlenwasserstoffe als gasförmige. — Vorgeschlagen wurde das Carbid als Katalysator für die Vereinigung von H_2 und N_2 zu NH_3, wobei sich Urannitrid bildet (*BASF, D. R. P.* 229 126 [1909]).

Vanadiumcarbid, VC. Außer diesem sollen nach MOISSAN (*Compt. rend. Acad. Sciences* **116**, 1225 [1893]; **122**, 1297 [1896]; *Ztschr. anorgan. Chem.* **14**, 174 [1897]) V_3C, V_3C_2, V_2C_2 und V_2C_3 existieren und sich aus $V_2O_5 + C$ je nach der angewandten Ofenenergie bilden mit 4—5% C als weiße glänzende Schmelzen. Je höher die Temperatur ist, desto höher ist der C-Gehalt, bis zu 25% C. Das gleiche findet NICOLARDOT (*Compt. rend. Acad. Sciences* **138**, 810 [1904]), der mehrere Doppelcarbide mit Fe_3C isoliert zu haben glaubt. In dieser Beziehung leiten die Vanadiumcarbide zu denen der sechsten Gruppe des periodischen Systems hinüber, insofern als die besonderen Eigenschaften der Vanadiumstähle nicht etwa den V-Fe-Legierungen, sondern den im Metall gelösten Carbiden zu verdanken sind. RUFF und MARTIN (*Ztschr. angew. Chem.* **25**, 49 [1912]) ermittelten die Schmelzpunktskurve des Metalles in Abhängigkeit von ihrem C-Gehalt, aus denen nebenbei der *Schmelzp.* des Vanadiums auf genau 1715° zu extrapolieren ist. Beim Abkühlen der C-reicheren Verbindungen seigert stets das leichter schmelzbare Metall aus; für die Existenz eines Carbides mit mehr C, als dem V_4C_2 entspricht, gibt es keinen Anhalt, sicher nachgewiesen ist nur VC.

Letzteres wurde zuerst von MOISSAN (l. c.) aus V_2O_5 + Zuckerkohle (906 A und 50 V) hergestellt. Bei sehr hoher Temperatur wird es flüchtig, schmilzt nach FRIEDRICH und SITTIG (*Ztschr. anorgan. Chem.* **144**, 169 [1925]) bei 3100° abs., leitet gut, $1{,}6 \cdot 10^{-4}\,\Omega = \sigma$, Bildungstemperatur 1100°. Es ritzt Korund. $D = 5{,}36$. RUFF und MARTIN (l. c.) erhielten aus mit Stärkelösung angefeuchteter V_2O_5-C-Mischung in Form von Preßlingen durch schnelles Erhitzen auf 2800° sehr glänzende silberweiße Krystallblättchen und geben für C = 19% entsprechend VC mit 0,2% gelöstem C den *Schmelzp.* 2750° an. Vanadincarbid ist gegen Reagenzien sehr widerstandsfähig; in der Kälte wird es nur von HNO_3 angegriffen; H_2O, H_2S und HCl sind auch bei Rotglut ohne Wirkung, Cl_2 wirkt unter 500° ein.

Wolframcarbide. Wolfram und Kohlenstoff vertragen sich nicht, ohne Carbide zu bilden. Analytisch ist nur WC nachgewiesen, durch Gleichgewichtsversuche ist W_3C gesichert, doch nie isoliert, desgleichen W_2C; die Existenz anderer Carbide ist nur wahrscheinlich gemacht worden.

WC, eisengraues Pulver, kubische Krystalle, $D^{18} = 15{,}9$, härter als Quarz, schwer schmelzbar, beim Schmelzen zu W_3C und C zerfallend; von HNO_3- und H_2SO_4 nur langsam angreifbar; oxydiert sich an der Luft zu CO_2 und WO_3 (WILLIAMS, *Compt. rend. Acad. Sciences* **126**, 1722 [1898]). *Schmelzp.* nach FRIEDRICH und SITTIG (*Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **144**, 169 [1925]) bei 3150° abs.; absolute Leitfähigkeit $\sigma = 0{,}53 \cdot 10^{-4}$. W_2C erhielt MOISSAN (*Compt. rend. Acad. Sciences* **123**, 13 [1896] und **125**,

839 [1897]) durch Reduktion von Trioxyd mit Zuckerkohle; eisengraues Pulver, ritzt Korund, $D^{18} = 16{,}06$, durch HNO_3 oxydierbar. — Reineres Produkt bildet sich nach BECKER und HÖBLING (*Ztschr. angew. Chem.* **40**, 512 [1927]) beim Verschmelzen von $2\,W + C$ oder $WC + W$ im Vakuumofen in Form wohlausgebildeter Krystalle von 3,07% C (statt 3,15%). Entgegen der Meinung von WESTGREN und PHRAGMEN (*Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **156**, 27 [1926]), die diesem Carbid den Charakter einer chemischen Verbindung absprechen, zeigen röntgenographische Untersuchungen die Linien von W, WC oder Graphit nicht in merklicher Intensität, auch verliert das W_2C beim Schmelzen im Lichtbogen kein C. Mit Cl_2 entsteht schon bei 300—400° WCl_6 + Graphit, während W und WC bei dieser Temperatur kaum angegriffen werden; z. B. verliert unter denselben Bedingungen W_2C 88,4% seines Gewichtes, W nur 4,2%, WC nur 0,8%.

Das Schmelzdiagramm des Systems Wolfram-Kohlenstoff von RUFF und WÜNSCH (*Ztschr. anorgan. Chem.* 85, 292 [1914], s. auch RUFF, *Ztschr. angew. Chem.* 25, 1889 [1912]), in ähnlicher Weise aufgenommen, wie das des Cr/C (s. S. 98), ist sehr verwickelt und läßt keine sicheren Schlüsse zu, schon deshalb nicht, weil kein Material auffindbar ist, das bei den hohen, hier in Frage kommenden Temperaturen mit Wolfram nicht reagierte. Jedoch hat KOPPEL (ABEGGs Handbuch für anorgan. Chem. Bd. IV, 1², 847) aus den vorliegenden Daten das Diagramm aufgezeichnet. W hat ein kleines Lösungsvermögen für sein Carbid, schon bei 0,12% C wird es überschritten, und W_3C erscheint als Bodenkörper. Bis zu 1,43% C, dem eutektischen Punkt dieser Mischkrystalle mit W_3C, sinkt der Erstarrungspunkt von 3000° (für W) bis 2670° (Eutektikum) und steigt dann bis 2,12%, entsprechend dem Carbid W_3C, dessen *Schmelzp.* höher liegt als der des W. Von da ab sinkt die Erstarrungskurve wieder bis 2,4% C und 2660°, einem weiteren eutektischen Punkt; in diesem Gebiet zeigt die erstarrte Schmelze 3 Gefügebestandteile; wir befinden uns in dem Gebiet von $W_3C + W_2C$ (oder W_3C_2). Von hier ab werden die Verhältnisse unklar. Bei 3,5% C und 2580° ist wieder ein eutektischer Punkt angedeutet, wahrscheinlich W_2C und WC. WC ist bei den für das Schmelzen in Frage kommenden Temperaturen unstabil, zerfällt in C und ein ärmeres Carbid. Bei 3,8% C und 2685° hat die Kurve eine Richtungsänderung, dort beginnt die Löslichkeitskurve des C in der Schmelze, die an Carbidkohlenstoff nicht mehr zunimmt. Aufgenommen werden bei 2750° 4,45% Gesamtkohlenstoff, bei 2850° 4,9%, bei Lichtbogentemperatur etwa 6,17% (WC hat 6,12%). Aus den Legierungen ließ sich WC isolieren; was dabei durch HF oder HNO_3 herausgelöst wurde, wies analytisch auf ein Gemisch von viel W_3C mit wenig W_2C hin.

HILPERT und ORNSTEIN (*B.* **46**, 1669 [1913]) carburierten das W mit CO und Methan (s. Molybdäncarbid, S. 102). Die Aufnahme aus CO beginnt schon bei 860° und führt schnell zu WC mit 6,12%, bei 1000° steigt sie auf 7,8%; die Autoren denken an W_3C_4 mit 8%, doch ist nach RUFFs Diagramm eine solche Verbindung nicht anzunehmen. Aus CH_4 geht bei 800° die C-Aufnahme schnell bis WC; 6,12% werden erst bei 900° überschritten, und die Kohlung kann bei 1000° bis zu 47% führen, meist natürlich freiem Kohlenstoff, durch Zersetzung des CH_4 ohne Beteiligung des W entstanden. — Ähnliche Versuche machten ANDREWS und DUSHMANN (Journ. Frankl. Instit. **192**, 645 [1921]) mit Naphthalindampf, der an sich von 1500° ab C abscheidet (andere carburierende Gase sind C_6H_6, $C_6H_5 \cdot CH_3$, $C_{14}H_{10}$, C_2H_2). Die bei 2500° sehr schnell verlaufende Carbidbildung wurde durch Leitfähigkeitsmessungen verfolgt. Die Leitfähigkeit der im Naphthalindampf erhitzten Wolframfäden nimmt auf 7% des ursprünglichen Wertes ab, wenn das aufgenommene C der Formel W_2C entspricht (3,16%), steigt dann schnell bis zu 40% des ursprünglichen Wertes bei 6,1% C (WC) und bleibt dann konstant. Bei 2700° zersetzt sich das Carbid und nimmt die ursprüngliche Leitfähigkeit wieder an. Für W_3C gibt die Kurve keinen Anhalt.

Wolframdoppelcarbide. Wolframeisencarbid, $3\,W_2C \cdot 2\,Fe_3C$, ist nach WILLIAMS (*Compt. rend. Acad. Sciences*, **126**, 1722 [1898]) stets im Ferrowolfram enthalten und läßt sich magnetisch von den anderen Gefügebestandteilen trennen; glänzende Prismen, D 13,4, chemisch dem W_2C ähnlich. Daß in den Magnetstählen auch WC vorkommt, weiß man durch ARNOLD und READ (Proc. Inst. Mech. Engin. 2, 223 [1914]). — Durch 0,5% C enthaltendes FeW läßt sich Stahl, auch Grauguß zementieren, umso leichter, je C-reicher der Stahl ist (LAISSUS, *Compt. rend. Acad. Sciences* **182**, 465 [1926]); er bekommt eine glänzende, W-Carbid enthaltende Haut und wird dadurch chemisch widerstandsfähiger. CARNOT und GOUTAL (ebenda **128**, 207 [1899]) isolierten $WCFe_2C$ aus Wolframstahl. — Wolframchromcarbid, $W_2C \cdot 3\,Cr_3C$ erhielten MOISSAN und KOUZNETZOW (*Compt. rend. Acad. Sciences* **137**, 292 [1903]) aus $W + Fe + Cr$ oder bei Reduktion der gemischten Oxyde. $D = 8{,}4$, sehr hart, krystallinisch, beständig gegen Reagenzien, nicht magnetisch. Das Carbid ist die Ursache der großen Härte der Wolframchromstähle. WEITZENKORN (*Chem. metallurg. Engin.* **36**, 204 [1922]) isolierte $VCr_2W_{10}Fe_{23}C_9$; derartige Carbide geben oft Anlaß zu Fehlstellen im Stahl, da ihre Zusammensetzung lokal verschieden sein kann. Man soll nicht W, sondern FeW dem Stahlbade zusetzen.

In den Science Reports of the Tôhoku Imper. Univ. erschien eine zusammenhängende Serie von Untersuchungen (Bd. **6**, 23, 53, 235, 285; HONDA und MURAKAMI, **8**, 89; MATSUSHITA **6**, 285; ISHIWARA [1818—1820]; vgl. *Chem. Ztrlbl.*) über den Zustand von Spezialstählen, bei denen nach ARNOLD und READ (S. 94) durch anodische Polarisation einzelne Bestandteile isoliert und analytisch und magnetometrisch untersucht wurden. In Magnetstählen sind zwei Carbide vorherrschend, WC und Fe_3C, u. zw. je nach der Temperatur einzeln oder als Doppelcarbide. Mehrere verschiedene Strukturen sind nachweisbar:

1. $Fe + WC \cdot 4 Fe_3C + Fe_3C$; 2. $Fe + WC \cdot 4 Fe_3C + WC$; 3. $Fe + WC \cdot 4 Fe_3C + Fe_3C + WC$; 4. $Fe + Fe_2W$ gelöst $+ WC$; 5. $Fe + FeW + Fe_2W$ gelöst $+ WC$.

Ein Carbid mit 8,1% C, 31,71% Fe und 53,70% W läßt sich als schwarzes Pulver isolieren. Bei 600° dissoziiert das Doppelcarbid, bei 700° tritt eine Zersetzung des Zementits hinzu, bei 850° ist die Zersetzung vollständig. Das $WC \cdot 4 Fe_3C$ tritt bei 1,84% W auf, wo der Zementit verschwindet, verschwindet aber seinerseits bei 25% W. WC hat bei 12% sein Maximum, bleibt dann konstant, es kommt nur noch Fe_2W hinzu. Das Doppelcarbid aus W und Fe ist magnetisch. Im übrigen s. Eisen.

Technische Herstellung: Eine Legierung aus Carbiden von W und Mo mit solchen Metallen, die unter 3000° kein Carbid bilden, wie Pt, Au, Cu u. s. w., auch in Gegenwart von Niobcarbid, ist SCHROBSDORFF (*E. P.* 276011 [1927]) geschützt worden. — Die Herstellung nach BRENNECKE (*F. P.* 622301 [1926]) besteht darin, daß das Carbid in Formen gegossen und darin so langsam auf 120—150° abgekühlt wird, daß keine C-Abscheidung eintritt. — BERTHET (*F. P.* 539504 [1921]) überzieht Gegenstände mit Wolframcarbid, indem er sie in einer Mischung von W-Amalgam mit Öl oder Kohlenwasserstoffen auf 400° erhitzt. — GEWERKSCHAFT WOLFRAM (*F. P.* 603924 [1925]) hat einen elektrischen Rohrofen aus Graphit oder Kohle speziell für die Herstellung von Carbid aus $W + C$ konstruiert. — SIEMENS & HALSKE (*D. R. P.* 427074 [1922]) stellt Hartstähle durch Eintragen von 1—20% W-Carbid in geschmolzenes Metall, auch in Legierungen, her.

Eine große Anzahl von Vorschlägen bezieht sich auf die Herstellung von Formstücken aus Wolframcarbid, die als Schleifmittel oder sonstiges Werkzeug, wie Tiefbohrkronen, Drahtziehsteine u. dgl., dienen sollen. LOHMANN (*Elektrochem. Ztschr.* **26**, 29 [1919]) hat dafür einen Ofen konstruiert, der höhere Temperaturen geben soll als der Lichtbogenofen; man soll darin reines Carbid von der Härte 9,8 herstellen können; beschrieben ist der Ofen nicht. Außer GOLDSTEIN (*E. P.* 175638 [1922]), der Diamantstaub mit den Carbiden von W, Mo u. a. in einer geschlossenen Form im elektrischen Ofen brennt und so Kunststeine für Dreh- oder Bohrzwecke erhält, hat sich hauptsächlich die VOIGTLÄNDER-LOHMANN METALLFABRIKATION G. M. B. H. mit diesen Kunststeinen befaßt, die sie unter dem Namen Volomit in den Handel bringt. Von der Herstellung der Carbide handeln die Patente: *D. R. P.* 286184; *Schw. P.* 88775, 93496, *E. P.* 157750 [1921], Gemisch von Oxyden mit C und Erhitzung in einem Kohletiegel im Kohlewiderstandsofen. Aus den gepulverten Carbiden werden Formstücke gepreßt und diese in reduzierender Atmosphäre bis dicht an den *Schmelzp.* erhitzt, wodurch eine Rekrystallisation eintritt. Nach der Beschreibung eines Zusatzpatentes hält man die Temperatur so niedrig, daß die Carbide amorph bleiben, nach Angabe eines anderen Patentes werden noch 7—8% Mo oder Mo-Oxyde zugesetzt: *D. R. P.* 289066, 295726, 292583; *E. P.* 157747, 157749; *Schw. P.* 96507 [1921]. Nach dem *E. P.* 246487 läßt man das Säureanhydrid oder das Metall in Kohletiegel fließen und darin erstarren, ev. unter Zusatz kleiner Mengen Th, U, Ta, Mo. Nach dem *E. P.* 248336 [1926] wird rohes W mit 5—10% ThC und 3—5% Mo in Gegenwart von C verschmolzen. Ebenso verfährt man nach den Patenten von A. G. B. FELDER-CLÉMENT: *D. R. P.* 417392; *E. P.* 185313. Die Einführung von C in Fe, Cr, Mo, Ti, W gelingt auch durch die übliche Zementierung (*Ö. P.* 94522/23; *Schw. P.* 91932; *F. P.* 533062; *E. P.* 157769 [1921]).

Zirkoncarbid, ZrC. Ob das von TROOST (*Compt. rend. Acad. Sciences* **116**, 1428 [1893]) beschriebene ZrC_2, das er aus Zuckerkohle und Zirkon im Kohlensäurestrom mit nur 70 *Amp.* bei 70 *V* erhielt, eine beständige Verbindung ist oder nicht vielmehr durch das Lösungsvermögen des ZrC für C vorgetäuscht ist, ist unentschieden. MOISSAN und LENGFELDT (*Compt. rend. Acad. Sciences* **122**, 651 [1896]) erhielten unabhängig von dem Mengenverhältnis $ZrO_2:C$ stets das ZrC, wenn sie die Mischung im Kohlenrohr erhitzten. Beim Erkalten wird etwaiger im Überschuß gelöster Kohlenstoff als Graphit wieder ausgeschieden. In feinpulveriger Form erhält man Zirkoncarbid aus 1 *kg* ZrO_2 + 300 *g* C, wenn man die Mischung erst auf 1900, dann langsam auf 2100° erhitzt, in kohlender Atmosphäre, doch nicht bis zum *Schmelzp.* (RUFF, *D. R. P.* 286 054 [1914]). Im übrigen s. über die Darstellung MOISSAN (*Compt. rend. Acad. Sciences* **116**, 1223 [1893]), WEDEKIND (*B.* **41**, 296 [1910] und *Chem.-Ztg.* **31**, 654 [1907]), RENAUX (Contribution à l'étude de la Zirkone, Thèse, Paris 1900), der Kalk hinzugab, um CaC_2 als Zwischenprodukt zu haben, was auch WEDEKIND tat.

Nach FRIEDRICH und SITTIG (l. c. bei *TiC*) ist die Härte 8,9, $D = 6,9$, *Schmelzp.* 3400—3500 absolut. Zirkoncarbid leitet gut, $\sigma = 0,7 \cdot 10^{-4}\ \Omega$. Bildungstemperatur aus Oxyd und C bei 1900°. Es ist unlöslich in HCl, HNO_3, löslich in *konz.* H_2SO_4. Wasser greift es nach MOISSAN und LENGFELDT (l. c.) selbst bei Dunkelrotglut nicht an. Halogen und Oxydationsmittel zersetzen es leicht. Mit O_2 verbrennt es leuchtend; es addiert N_2 bei Rotglut unter Nitridbildung, doch nicht bei sehr hoher Temperatur. Nach Versuchen von V. ARKEL verhält es sich wie *TiC* (s. d.). Molekularvolumen 15,0. Verwendet wird es hauptsächlich für die Herstellung reiner Zirkonverbindungen, z. B. nach Verbrennung zu $ZrCl_4$, das mittels *Na* reines Metall gibt (COOPER, Transact. amer. Electrochem. Soc. **43**, 215 [1923]). — TUCKER, HOLMES und VAN WAGENER (*A. P.* 789 609 [1905]) machen Elektroden aus Zirkoncarbid, Ruß, Teer, Melasse. Es eignet sich nach RUFF (*Ztschr. angew Chem.* **86**, 389 [1914]) zur Herstellung feuerfester Tiegel.

Literatur: FELIX B. AHRENS, Die Metallcarbide und ihre Verwendung. Stuttgart 1896, Ferdinand Enke (*Chem. Vorträge*, Bd. 1, H. 1). — P. H. BERGGREEN, Bibliography on The Different Forms and Combinations of Carbon with Iron, including Those in Iron Alloys. Bull. Am. Inst. Mining Engineers 1914, 913—927, Internationale Zeitschrift für Metallographie. Berlin seit 1911, Gebrüder Bornträger. — BERTHELOT, *Compt. rend. Acad. Sciences* vom 11. Februar 1901, Klassifikation, desgleichen MINET, Traité théoretique et pratique d'Electrométallurgie. Paris 1901. — W. BORCHERS, Elektro-Metallurgie. Braunschweig 1891, Harald Bruhn. — W. GÜRTLER, Metallographie. Berlin 1913, Gebrüder Bornträger. — OTTO HÖNIGSCHMID, Carbide und Silicide. Halle a. d. Saale 1914, Wilhelm Knapp. — J. A. MATHEWS, Review and Bibliography of the Metallic Carbides. Washington 1898. — H. MOISSAN, Der elektrische Ofen, übersetzt von THEODOR ZETTEL. Berlin 1897, Fischers technologischer Verlag und neue Ausgabe mit Anhang. Berlin 1900, M. Krayn. — H. MOISSAN, Le four électrique. Paris 1897. — H. MOISSAN, The electric furnace, Translated A. T. De Mouilpied. London 1904. — H. MOISSAN, *Ztschr. Elektrochem.* 8, 44 [1902], Übersicht und Zusammenfassung; ferner MÜLLER, *Chem. Weekbl.* **20**, 653 und TROPSCH, Gesamm. Abhandl. z. Kenntnis der Kohle, **1917**, II, 203. *H. Danneel.*

Carbidschwarz D, E, EG, ER, NG, S, SO (*Ciba*) sind substantive Azofarbstoffe, verwandt mit Baumwollschwarz RW extra (*I. G.*). Die Marke D wird hauptsächlich für Samte und auch viel für Stroh verwendet; sie läßt sich diazotieren und mit m-Toluylendiamin entwickeln. Die Marken E, EG, ER, NG sind billige, mäßig säureechte Schwarz für Baumwolle und Halbwolle. E, EG und ER, ferner Carbidechtschwarz BF, BRF, G, GF, R und RF werden durch Nachbehandlung mit Formaldehyd waschechter. S und SO sind säureecht und zum Decken der Noppen in Halbwollwaren geeignet, ebenso Carbidwalkschwarz PLS *konz.* und R *konz.* *Ristenpart.*

Carbinole ist eine zweckmäßige Bezeichnung für Alkohole. Ihr niedrigstes Glied ist der Methylalkohol, Carbinol, $CH_3 \cdot OH$. Propylalkohol ist Äthylcarbinol, $C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$, Isopropylalkohol ist Dimethylcarbinol $(CH_3)_2CH \cdot OH$ u. s. w. S. auch Alkohole (Bd. I, 228). *G. Cohn.*

Carbo medicinalis (*Merck*) ist eine besonders hochwertig absorbierende Kohle (s. auch aktive Kohle unter Kohlenstoff), auch Carbo animalis und vegetabilis. Schwarzes Pulver, das Fäulnisgase sowie bei Vergiftungen die Giftstoffe und bei Darmerkrankungen Bakterien bindet. Wird mit Wasser verrührt genommen, 5—25 *g*. Mit Bolus alba vermischt als Carbobolusal im Handel (Dr. REISS). *Dohrn.*

Carbolineum ist die Bezeichnung für braune und braungefärbte Destillationsprodukte des Steinkohlenteers, die zum Konservieren von Holz dienen (vgl. Bd. I, 484). Der Name wurde von AVENARIUS 1876 einem Holzkonservierungsmittel gegeben, welches aber nur als Anstrichmittel zur Anwendung kommt. Die Bezeichnung hat keine Beziehung zur Carbolsäure.

Der vorübergehende Gebrauch der Bezeichnung Carbolineum für Holztränkungsmittel (Imprägnieröle) ist durch eine klare Umgrenzung der Stoffbezeichnung vollkommen wieder ausgetilgt.

Für die scharfen Qualitätsanforderungen, die von Herstellern und Verbrauchern aufgestellt wurden, bestehen verschiedene Normen. Als Beispiel einer solchen offiziellen Normung mag die der VEREINIGUNG DER ELEKTRIZITÄTSWERKE wiedergegeben sein. Sie erfaßt den Gegenstand am sichersten und dürfte auch in der Form Aufnahme in die D. I. N.-D. V. M. (Deutsche Normen des Deutschen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik) finden (Mitteilungen d. Vereinigung der Elektrizitätswerke, Mai 1925, S. 189, Nr. 384).

1. Als „Masten-Carbolineum" darf nur ein hochsiedendes Steinkohlenteeröl verwendet werden. — 2. Bei der Destillation dürfen bis 250° höchstens 10% überdestillieren. — 3. Der Flammpunkt, im offenen Tiegel gemessen, muß mindestens 100° betragen. — 4. Das *spez. Gew.* des Carbolineums bei 20° muß mindestens 1,08 betragen. — 5. Der Gehalt an sauren, in Natronlauge von 1,15 *spez. Gew.* löslichen, phenolartigen Bestandteilen darf höchstens 10% betragen[1]. — 6. Das Carbolineum muß bei 30° satzfrei sein. — 7. Beim Vermengen mit gleichen Raumteilen krystallisierbaren Benzols dürfen sich höchstens Spuren von ungelöster Substanz abscheiden. Werden 2 Tropfen des Carbolineums im Anlieferungszustand auf mehrfach zusammengefaltetes Papier gegossen, so müssen sie von diesem völlig aufgesogen werden und dürfen höchstens Spuren von kohlenstoffartigen Rückständen hinterlassen. — 8. Über die Ausführung der unter Punkt 2–7 genannten Untersuchungen sind Ausführungsbestimmungen l. c. angegeben. Sie sind als gültig und sachgemäß anerkannt.

Literatur: AVENARIUS, *D. R. P.* 46021. — GRAF & Co., *D. R. P.* 63318. — FILSINGER, *Chem.-Ztg.* **1891**, 544. — CAROSELLI, *Farbe und Lack* **1921**, Nr. 52. — Amtsblatt der Reichsschatzverwaltung 1922, Nr. 296, Carbolineum für Bauzwecke. — SPILKER, DITTMER und WEISSGERBER, Kokerei und Teerprodukte der Steinkohle. Knapp, Halle 1923. — LUNGE-KÖHLER, Die Industrie des Steinkohlenteers und des Ammoniaks, 5. Aufl., Vieweg, Braunschweig 1912. — CAROSELLI, Die Wirkung wasserlöslicher Teerölbestandteile im Carbolineum. *Chem.-Ztg.* **1925**, 295. — Mitteilungen der Vereinigung der Elektrizitätswerke 1925, Nr. 384, SCHENDELL 188, MALLISON 190, AVENARIUS 192. *F. Frank.*

Carbolsäure s. Phenol.

Carbonate s. unter den betreffenden Metallverbindungen.

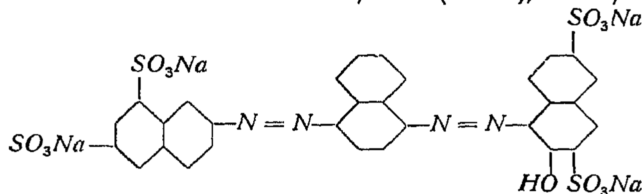
Carbonisation der Wolle s. Wolle.

Carbonit s. Schlagwettersichere Sprengstoffe im Beitrag Explosivstoffe.

Carbonsäuren sind organische Säuren, deren saure Natur auf die Anwesenheit der Gruppe $CO \cdot OH$ im Molekül zurückzuführen ist. Letztere wurde zuerst von A. BAEYER (*A.* **135**, 307 [1865]) als selbständiges Radikal aufgefaßt und als Carboxyl bezeichnet. In diesem ist es das Carbonyl, CO, welches der OH-Gruppe den sauren Charakter verleiht. Je nach der Zahl der im Molekül vorhandenen Carboxylgruppen unterscheidet man Monocarbonsäuren oder einbasische (einwertige) Säuren, Dicarbonsäuren oder 2basische (2wertige) Säuren, Tricarbonsäuren u. s. w. Die einfachste Carbonsäure ist die Ameisensäure, $H \cdot CO_2H$, in der das Carboxyl an Wasserstoff gebunden ist. Sie ist das Anfangsglied der Reihe der „Fettsäuren" (Essigsäure, Propionsäure u. s. w.), welche entstehen, wenn man das am Carboxyl haftende Wasserstoffatom durch ein Alkyl ersetzt, und die allgemeine Formel $C_nH_{2n+1} \cdot CO_2H$ haben. In analoger Weise kann man sich die aromatischen Säuren, z. B. Benzoesäure, $C_6H_5 \cdot CO_2H$, entstanden denken. Die einfachste Dicarbonsäure ist die Oxalsäure, $HCO_2 \cdot CO_2H$. Die Säuren sind ungemein reaktionsfähig; sie bilden Salze, Ester, Anhydride, Säurechloride und -amide u. s. w. *G. Cohn.*

Carbonschwarz B (*I. G.*), 1899 von ELBEL entdeckter substantiver Trisazofarbstoff, nach *D. R. P.* 126 671 (*Friedländer* **6**, 984) unter Verwendung von p-Nitranilin-o-sulfosäure bzw. o-carbonsäure hergestellt. Dunkelbraune Pulver, in Wasser violettschwarz, in Alkohol nicht löslich. Färbt Baumwolle im Glaubersalzbad licht- und säureecht.

Carbonschwarz B, 3 B (*I. G.*), 1885, WEINBERG, saurer Disazofarbstoff



aus β-Naphthylamin-γ-disulfosäure-azo-α-naphthylamin und β-Naphtholdisulfosäure R. *D. R. P.* 39029 (*Friedländer* **1**, 450; *Möhlau-Bucherer* 166). Blauschwarzes Pulver, in

[1] Es wird in einigen Vorschriften immer wieder versucht, den zugelassenen Gehalt an laugelöslichen Anteilen noch weiter herabzusetzen, weil diese Anteile angeblich mit Wasser ausgelaugt würden. Die Forderung ist unberechtigt, weil die hochsiedenden laugelöslichen Anteile nicht in Wasser löslich sind. *Frank.*

Wasser violett löslich. Färbt Wolle gut gleich, licht-, reib- und verhältnismäßig waschecht. Gern zum Auffärben getragener Kleider benutzt. Die Marken BD und GAT dienen im Wolldruck. *Ristenpart.*

Carboraffin s. Entfärbungskohlen unter Kohlenstoff.

Carborundum s. Siliciumcarbid.

Carburieren bedeutet die Zumischung von mit leuchtender Flamme brennenden Gasen (Ölgas) oder Dämpfen (Benzol, Leuchtbenzin) zu solchen Gasen, welche für sich nur mit fahler oder schwach leuchtender Flamme verbrennen (Wasserstoff, Wassergas). Durch die Carburierung wird gleichzeitig der Heizwert des betreffenden Gases erhöht (vgl. Leuchtgas und Wassergas). *Spitzer.*

Carburit (SIEMENS-PLANIAWERKE A. G., Berlin-Lichtenberg, Werk Ratibor) ist eine zu Blöcken geformte und darauf geglühte Mischung, die meist je zur Hälfte aus Kohlenstoff (Koks, Holzkohle u. s. w.) und Eisen- bzw. Stahlspänen besteht. Das Material wird zum Kohlen von Eisen und Stahl, zum Teil auch als Ersatz für bestimmte Roheisensorten bei der Eisenherstellung verwendet. *F. Ullmann.*

Carcolid (*Boehringer*) ist eine kolloidal lösliche Kohle, die mit Wasser aufgeschwemmt genommen wird wie Carbo medicinalis. *Dohrn.*

Cardiazol (*Knoll*) Pentamethylentetrazol. Zur Darstellung läßt man Stickstoffwasserstoffsäure bei Gegenwart von *konz.* Mineralsäure auf Cyclohexanon einwirken oder behandelt seine Abkömmlinge mit Stickstoffwasserstoffsäure in Gegenwart *konz.* Mineralsäure (*D. R. P.* 427 858, 439 041, 455 585). Weißes krystallisches Pulver, in Wasser und organischen Lösungsmitteln neutral und leicht löslich. *Schmelzp.* 56—58°. Schnell resorbierbar (0,1 subcutan). Tabletten zu 0,1 *g* oder 20 Tropfen einer 10%igen Lösung. Verwendung für Camphertherapie. *Dohrn.*

```
CH2—CH2—CH2
|          \
|           N—N
|          /   ||
CH2—CH2—C      ||
          \\   ||
            N—N
```

Cardiotonin (DR. DEGEN & KUTH, Düren) ist eine aus dem Maiglöckchen, Convallaria majalis, nach einem nicht näher bekanntgegebenen Verfahren gewonnene dunkelbraune, aromatisch riechende Flüssigkeit.

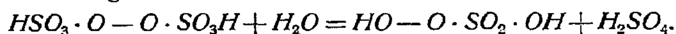
Cardiotonin enthält das cardiotonisch wirkende Glucosid Convallamarin. Wirkt digitalisartig. Es enthält im Kubikzentimeter je 0,025 *g* Coffein und 0,03 *g* Natriumbenzoat. *Zernik.*

Carmin für Schwarz und Blau (*Geigy*) werden aus Blauholz hergestellt und dienen im Kattundruck. *Ristenpart.*

Carmoisin (*Sandoz*) und B (*I. G.*) sind gleich Azorubin, Bd. **II**, 47.

Carosche Säure, Sulfomonopersäure, Oxyschwefelsäure, $HO-O-SO_2-OH$, ist als Wasserstoffsuperoxyd aufzufassen, in dem ein Wasserstoffatom durch die Sulfogruppe ersetzt ist. Die Säure ist nur in wässeriger, schwefelsaurer und phosphorsaurer Lösung bekannt. In *konz.* schwefelsaurer Lösung zersetzt sie sich relativ schnell, während sie in 8%iger Schwefelsäure ziemlich beständig ist. Die Hydrolyse der rein wässerigen Lösung liefert Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd.

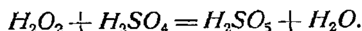
Eine Lösung des Reagens wird erhalten, wenn man Persulfate mit kalter *konz.* Schwefelsäure behandelt und die Mischung dann verdünnt. Hierbei wird zunächst Perschwefelsäure freigemacht:



$$HSO_3 \cdot O - O \cdot SO_3H + H_2O = HO - O \cdot SO_2 \cdot OH + H_2SO_4.$$

Die Umwandlung hängt hauptsächlich von der Konzentration der Schwefelsäure, in zweiter Linie von ihrer Menge und der Dauer der Einwirkung ab. Rührt man reines Ammoniumpersulfat in *konz.* Schwefelsäure ein, solange es sich noch löst, so ist die Reaktion in wenigen Minuten beendet (H. CARO, *Ztschr. angew. Chem.* **11**, 854 [1898]; *BASF, D. R. P.* 105 857). Oder man verreibt 10 Tl. Kaliumpersulfat mit 11 Tl. Schwefelsäure und bringt die Mischung durch Zusatz von Eis auf 50 *Vol.-Tl.* (A. BAEYER und V. VILLIGER, *B.* 32, 3628 [1899]). Fügt man ihr, statt zu verdünnen, 30 Tl. gepulvertes Kaliumsulfat hinzu, so gewinnt man das Reagens in trockener, haltbarer Form. Die besten Ausbeuten aus dem Reagens erzielt man nach neuerer Angabe (R. H. VALLANCE, *Journ. Soc. chem. Ind.* 45 T, 66 [1926]), wenn man folgendermaßen verfährt: man verreibt 20 *g* Kaliumpersulfat in einer auf Kältemischung stehenden Schale mit 13 cm^3 *konz.* Schwefelsäure, gießt nach 50′ auf 50 *g* durch Kälte-

mischung gekühltes Eis, neutralisiert langsam mit einer *konz.* Lösung von Kaliumcarbonat, dessen Menge der angewendeten Schwefelsäure äquivalent ist, im Laufe von 30', filtriert und konzentriert die Lösung im Vakuum über Schwefelsäure auf 50 *cm*³. Der Gehalt beträgt dann 100—110 *g* $KHSO_5$ in 1 *l*. Ein zweites Darstellungsverfahren beruht auf der Elektrolyse mäßig *konz.* Schwefelsäure (H. CARO, l. c.; *BASF*; *D. R. P.* 110249). Auch hier bildet sich zunächst Perschwefelsäure, die man so lange der Einwirkung überschüssiger Schwefelsäure überläßt, bis die oben angegebene Zersetzung vollendet ist. Schließlich gewinnt man die CAROsche Säure in bequemster Weise, wenn man 5%iges Wasserstoffsuperoxyd mit der 5fachen Menge kalt gehaltener *konz.* Schwefelsäure verdünnt (A. BAEYER und V. VILLIGER, *B.* 33, 124 [1900]):



$$H_2O_2 + H_2SO_4 = H_2SO_5 + H_2O.$$

Auch durch Umsetzung von Chlorsulfonsäure mit Wasserstoffsuperoxyd kann man CAROsche Säure darstellen (J. D'ANS und W. FRIEDERICH, *B.* 43, 1880 [1910]).

Das Kaliumsalz der Sulfomonopersäure, durch Neutralisation ihrer Lösung mit Pottasche erhalten, ist im Gegensatz zum Kaliumpersulfat in Wasser sehr leicht löslich. Verschiedene Anzeichen deuten darauf hin, daß sich aus Persulfaten und Schwefelsäuren auch höhere Persäuren bilden; doch ist ihre Isolierung bislang nicht gelungen.

Charakteristisch für die Verbindung ist, daß sie primäre, aromatische Amine momentan und glatt zu Nitrosoverbindungen und weiterhin zu Nitroverbindungen oxydiert, Anilin also z. B. zu Nitrosobenzol. Diese Reaktion unterscheidet die CAROsche Säure von allen anderen Oxydationsmitteln. Dagegen gibt sie mit Anilin weder die Emeraldinreaktion, noch den orangebraunen Niederschlag, den Perschwefelsäure mit dieser Base liefert. Weiterhin unterscheidet sie sich von Perschwefelsäure dadurch, daß sie aus Jodkalium sofort Jod freimacht, eine Reaktion, die bekanntlich auch das Wasserstoffsuperoxyd vermissen läßt. Abweichend von diesem entfärbt sie ferner verdünnte Permanganatlösung nicht und gibt mit Titansäure keine Gelbfärbung. Unverdünnte Sulfomonopersäure reduziert trockenes, gepulvertes Kaliumpermanganat energisch unter Sauerstoffentwicklung; aus Salzsäure macht sie Chlor, aus Bromwasserstoffsäure Brom frei.

Sulfomonopersäure dient als starkes Oxydationsmittel. Aceton verwandelt sie in das bei 132—133° schmelzende Acetonsuperoxyd, cyclische Ketone in die entsprechenden Lactone (BAEYER und VILLIGER, l. c.), Anilin je nach den Versuchsbedingungen in Nitroso- und Nitrobenzol sowie in Phenylhydroxylamin (E. BAMBERGER und F. TSCHIRNER, *B.* 32, 1675 [1899]), Dimethylanilin in Dimethylanilinoxyd (E. BAMBERGER und A. RUDOLF, *B.* 35, 1082 [1902]), Jodbenzol in Jodobenzol (E. BAMBERGER und A. HILL, *B.* 33, 533 [1900]), Benzaldoxim in Benzhydroxamsäure und Phenylnitromethan (E. BAMBERGER und TH. SCHEUTZ, *B.* 34, 2023 [1901]) u. s. w.

Quantitative Bestimmung im Gemisch mit Perschwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd s. R. WOLFFENSTEIN und V. MAKOW, *B.* 56, 1768 [1923]. *G. Cohn.*

Carrageen, irländisch Moos, reichlich Schleimstoffe enthaltender Thallus von Algenarten. Dekokt zur Behandlung von Darmkatarrhen. *Dohrn.*

Carrel-Dakinsche Lösung ist eine ½%ige Natriumhypochloritlösung zur Desinfektion von Wunden. Bereitung: 250 *g* Chlorkalk in 10 *l* Wasser, dazu 100 *g* Soda, nach Absetzen des Niederschlags: 40 *g* Borsäure. Dunkel aufbewahren. 5 Tage haltbar. *Dohrn.*

Carvon s. Riechstoffe.

Casbis (*I. G.*), Wismuthydroxyd, soll nach einem besonderen Verfahren aktiviert sein. In Olivenöl injiziert ½—1 *cm*³. Gegen Lues. *Dohrn.*

Casein zählt zu den Eiweißkörpern (s. Eiweiß) und kommt in der Milch der Säugetiere vor. Es ist noch nicht entschieden, ob die Milch der verschiedenen Tierarten das gleiche Casein enthält, oder ob es verschiedene Caseine gibt (BUROW, Diss. Basel 1905; ELLENBERGER, Arch. f. Anat. u. Physiol. 1902, Suppl. 313; WROBLEWSKI, Diss. Bern 1894). Von größerer Bedeutung ist nur das Casein der Kuhmilch. Im Mittel enthalten einige verschiedene Milcharten nach KIRCHNER (Handbuch der Milchwirtschaft 1891, 6) folgende Caseinmengen: Frauenmilch 0,8%, Kuhmilch 2,88%, Eselmilch 0,79%, Schafmilch 4,17%, Ziegenmilch 2,87%, Stutenmilch 1,30%. Bei der Kuhmilch schwankt der Caseingehalt zwischen 2,0 und 4,5%.

Gewinnung. Als Rohmaterial dient scharf entrahmte, also möglichst fettarme Magermilch, aus der das Casein auf dreierlei Weise abgeschieden werden kann:

1. Durch Fällen mit Säuren (Säurecasein).
2. Durch Fällen mit Lab (Labcasein).
3. Durch Selbstsäuerung infolge Bildung von Milchsäure mit Hilfe von Milchsäurebakterien.

1. Für das Ausfällen mit Säuren wird auf 1000 *l* Milch 3 *l* rohe Salzsäure oder $1^1/_2$ *l* Schwefelsäure (66° *Bé*) benutzt, in neuerer Zeit meist Essigsäure oder 0,3 bis 0,4% Milchsäure von 50%. Die von der Zentrifuge kommende, etwa 35° warme Magermilch wird in verzinnten Metallgefäßen von 2000—4000 *l* Inhalt durch Einleiten von Dampf auf 50—60° erwärmt und unter Rühren mit der stark verdünnten Säure versetzt, wobei sich das Casein in großen rasch absetzenden Flocken abscheidet; ein Überschuß von Säure ist zu vermeiden. Zweckmäßig kann man hierfür auch kleinere nach 2 Seiten kippbare Fällkessel verwenden, wie solche von J. L. Carl Erkelt G. m. b. H., Berlin, gebaut werden.

2. Die Ausfällung mit Lab erfolgt bei 35° und wird durch Erwärmen auf 65° zu Ende geführt (s. auch Milch).

3. Für die Caseinabscheidung durch Selbstsäuerung sterilisiert man die Magermilch kurze Zeit bei 50—60°, kühlt auf 35° ab und versetzt mit einer Kultur von Milchsäurebakterien (Streptococcus lacticus) in steriler Molke, wobei nach etwa 6^h die Gerinnung erfolgt.

Nachdem der Quark nach einer der drei vorstehenden Methoden ausgeschieden, erhitzt man das Gerinnsel unter fortwährendem starken Umrühren auf etwa 65°. Hierdurch wird es fest und durch das starke Rühren feinkörnig, so daß man es leicht mittels Filtersäcke abfiltrieren und mit kaltem Wasser nachwaschen kann. Der feuchte Quark wird meistens mittels einer Quarkpresse (s. Abb. 25) abgepreßt und enthält dann noch etwa 60% Wasser. Er wird zweckmäßig nochmals in die Fällkessel zurückgebracht, mit 60—70° warmem Wasser verrührt und wieder filtriert, gewaschen, gepreßt und dieser Vorgang noch 2mal wiederholt. In diesem Zustande wird er in saubere Leinenbeutel gepackt und nach der Trockenzentrale gefahren. Diese, die eigentliche Caseinfabrik, liegt vorteilhaft so, daß sie von möglichst vielen Molkereien mit Quarkstationen leicht erreichbar ist, um die täglichen Transporte des feuchten Quarks schnell und billig zu bewerkstelligen. In der Trockenzentrale wird der feuchte Quark auf einer sog. Bruchmühle, welche in der Hauptsache aus zwei gegeneinander laufenden, mit zahlreichen Messern versehenen Walzen besteht, recht fein zerkleinert und dann getrocknet. Dies geschieht auf mit grobem Leinen bespannten Holzrahmen bei etwa 45—50° unter Anwendung eines starken Luftzuges. Vielfach werden höhere Temperaturen innegehalten, doch bräunt sich dann die Ware leicht etwas, besonders wenn sie schlecht ausgewaschen wurde, und wird dadurch minderwertig. Die Trockenrahmen werden auf Wagen mit entsprechenden Gestellen untergebracht und passieren alsdann einen langen Trockenkanal, in welchen man mittels eines starken Ventilators den warmen, möglichst filtrierten Luftstrom hineinbläst. Je besser der Bruch zerkleinert wurde, umso schneller geht natürlich der Trockenprozeß vor sich; immerhin ist die Trockendauer ziemlich lange (etwa $8-10^h$). Die Ausbeute an Casein aus der Magermilch beträgt ungefähr 3—4% im Durchschnitt.

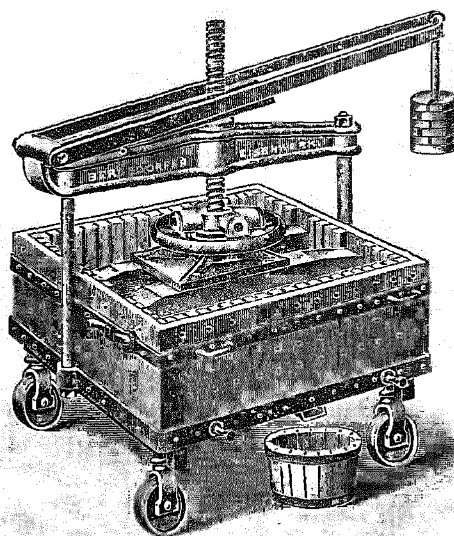


Abb. 25. Quarkpresse.

Peinlichste Sauberkeit und schnelles Arbeiten sind die ersten Bedingungen, um ein gutes, hellfarbiges und geruchloses Casein zu erhalten. In dieser Beziehung

werden namentlich an das für die Nährmittel- und Kunsthornindustrie dienende Casein (meist Labcasein) die höchsten Anforderungen gestellt.

Einrichtungen zur Herstellung von Casein liefert TOURNAT in Surgères Ch.-Inf. (Frankreich), ferner neuerdings die TROCKNUNGS-ANLAGEN-G. M. B. H., Berlin W 9, sowie J. L. CARL ECKELT G. M. B. H., Berlin.

Der Marktpreis für 100 *kg* Casein unverzollt ist augenblicklich 130—150 M. gegenüber etwa 100 M. vor dem Kriege.

Untersuchung von Casein. Ein gutes Casein muß von möglichst heller Farbe sein und darf durchaus nicht muffig oder ranzig riechen. Zur Beurteilung der Qualität eignet sich am besten die ungemahlene Ware, welche gewöhnlich eine Körnung von etwa Erbsen- bis Bohnengröße hat.

Wasserbestimmung. Gutes Casein darf nicht mehr als 10 bis höchstens 12% Wasser enthalten, da es sonst wenig haltbar ist und sich schlecht auf Porzellanwalzen mahlen läßt. Zur Bestimmung trocknet man etwa 1 *g* schnell gemahlenes Casein im Trockenschranke bei 100—105° bis zur Gewichtskonstanz (6—8^h). Je reiner das Casein ist, umsoweniger bräunt es sich hierbei. Gut gewaschenes Labcasein sollte sich hierbei überhaupt nicht bräunen.

Asche. Säurecasein (Eigensäuerung) hat durchschnittlich 2—4% Asche, Labcasein dagegen 7—8½% im Durchschnitt. Sehr gut gewaschenes Casein hat meist einen höheren Aschegehalt, da sich die im Waschwasser enthaltenen Salze zum Teil mit dem Casein verbinden.

Säurebestimmung. Gutes Labcasein sollte durchschnittlich nicht mehr als 0,05—0,3% Säure enthalten, Säurecasein (Eigensäuerung) nicht mehr als 0,25—0,5%. Zwecks Bestimmung übergießt man in einem Becherglase 20 *g* gemahlenes Casein mit 80 cm^3 destillierten Wassers und läßt unter Umrühren 2^h quellen Nun filtriert man 20 cm^3 davon ab und titriert diese mit $n/_4$-Natronlauge und Phenolphthalein als Indicator. Aus den verbrauchten Kubikzentimetern Lauge berechnet man die entsprechende Menge Milchsäure; 0,1 cm^3 $n/_4$-Natronlauge zeigt 0,045% Milchsäure an.

Löslichkeit. Die leichte Löslichkeit kommt fast nur bei Säurecasein in Betracht, da Labcasein an und für sich wesentlich schwerer löslich ist. 20 *g* gemahlenes Casein läßt man 1^h in 80 cm^3 destillierten Wassers unter Umrühren quellen und gibt dann 4 cm^3 *konz.* Ammoniak vom *spez. Gew.* 0,91 hinzu. Die Lösung erfolgt kalt, unter Umrühren, in 1—2^h. Man vergleicht die zu prüfenden Caseine nebeneinander, indem man leichte Löslichkeit, Klebrigkeit, Farbe und Rückstand (Sand u. dgl.) beobachtet.

Fettbestimmung. Es werden 10 *g* fein gemahlenen Caseins genau abgewogen und, gut vermischt mit entfetteter Watte, in eine Extraktionshülse recht locker eingepackt. Das Ganze wird jetzt in einem SOXHLET-Extraktionsapparat mit Äther während etwa 5—6^h extrahiert. Gutes Handelscasein darf im Durchschnitt nicht mehr als 0,2—0,4% Fett enthalten.

Für den Caseinverbraucher ist es empfehlenswert, das Casein ungemahlen zu beziehen, weil er dann die Ware am besten auf Qualität, Farbe und Reinheit beurteilen kann; z. B. vermag man in ungemahlenem Zustande die durch Verbrennen entstandenen rötlichbraunen Stücke und auch etwaige käsige Stücke (durch letztere bekommt das Casein einen unangenehmen Geruch) sogleich zu erkennen, während solche beim gemahlenen Casein verschwinden und dem Auge nicht mehr ohne weiteres sichtbar sind. Auch kann man bei ungemahlenem Casein sehen, ob es gut gewaschen ist. Nicht genügend ausgewaschenes Casein erkennt man daran, daß die einzelnen Körner mehr oder weniger weiße Flecke zeigen, welche von dem nicht herausgewaschenen Milchzucker herrühren. Ein solches Casein ist natürlich wesentlich weniger haltbar.

Ungemahlenes Casein hält sich auch beim Lagern besser. Gemahlenes Casein wird häufig mit minderwertiger Ware vermischt oder mit billigen Füllstoffen, wie z. B. Stärke, oder bei sog. löslichen Casein mit einem großen Überschuß eines billigen Lösungsmittels, wie z. B. Soda.

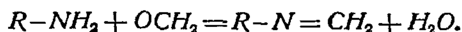
Eigenschaften. Casein ist eine hornartige, in reinem Zustande klar durchsichtige Masse. Das gewöhnliche Handelscasein ist durch Fett getrübt, welches beim Ausfällen stets mitgerissen wird, und hat daher eine milchige, gelblichweiße Farbe. *Spez. Gew.* 1,259. In Wasser ist Casein unlöslich, quillt aber sehr stark darin auf. Leicht löslich ist es in Alkalien. Gute Lösungsmittel sind z. B. Ammoniak, Natron- und Kalilauge, Borax, Soda u. s. w. Ein Überschuß von Natron- bzw. Kalilauge zersetzt das Casein. Es scheidet sich allmählich ein unlöslicher Teil am Boden ab, während die überstehende Lösung klar durchsichtig wird und zur Darstellung von sog. klarlöslichen Casein verwendet werden kann (A. SPITTELER, *D. R. P.* 115181). Das Casein spaltet hierbei Schwefel ab (Geruch nach H_2S); außerdem wird sein Stickstoffgehalt mit der Dauer der Einwirkung immer geringer. Ganz *konz.* Lösungen von Kali- oder Natronlauge fällen das Casein aus den alkalischen Lösungen wieder aus. Reines Casein löst sich ferner leicht in Lösungen von 1% NaF, 1% Ammoniumoxalat und Kaliumoxalat, 5% NH_4Cl und 5% $(NH_4)_2SO_4$ (ARTHUS, Compt. rend. de la Soc. de Biol. 45, 327 [1893]). Salze der Schwermetalle fällen Casein aus seinen alkalischen Lösungen aus, so z. B. die Chloride, Nitrate und Sulfate von Eisen, Kobalt, Nickel, Mangan. Säuren wirken ebenfalls fällend, ein Übermaß löst jedoch meistens wieder. Fällend wirkt auch Kohlensäure, wenn man sie unter starkem Druck in Milch einleitet und schüttelt. In der Milch ist das Casein nach SÖLDNER als neutrales Caseincalcium enthalten. Chemisch gehört es zu der Gruppe der Nukleoalbumine. Seine Zusammensetzung wurde von HAMMARSTEN (*Ztschr. physiol. Chem.* 7, 227 [1883]; HAMMARSTEN, ebendort 8, 273 [1885]) wie folgt gefunden:

C 52,96%, H 7,05%, N 15,65%, S 0,758%, P 0,847%, Rest O.

HAMMARSTEN stellte reines Casein durch wiederholtes Ausfällen mit Essigsäure und Auflösen in verdünntem Ammoniak oder kohlensaurem Natrium her. Hierbei durften die Lösungen nicht alkalisch reagieren. Die letzten Reste Fett entfernte er mit Alkohol und Äther (HAMMARSTEN, MALYS Jahresbericht der Tierchemie 1877, 158). Das *Mol.-Gew.* beträgt mindestens 36·00; als größte Zahl wird 16000 in der Literatur angegeben. Verbrennungswärme ist 5742 *Cal.* für 1 *g*. Casein läßt sich aus seinen Lösungen leicht aussalzen; besonders eignen sich dazu: Kochsalz, Magnesiumsulfat, Ammonsulfat u. s. w.

Casein hat sauren und basischen Charakter. Der Säurecharakter überwiegt jedoch bedeutend, so daß es aus Carbonaten und Bicarbonaten Kohlensäure austreibt. Nach LAQUEUR und SACKUR (HOFMEISTERs Beiträge **3**, 193 [1902]) ist das Casein der Kuhmilch 4–6 basisch. Es bildet basische und neutrale Salze, deren Reindarstellung den größten Schwierigkeiten begegnet. Das basische Natriumsalz hat einen Gehalt von 2,73% Na_2O, das neutrale war als Nutrose oder Plasmon im Handel. Die Alkalisalze werden durch Hitze oder Kochen nicht gefällt, ihre Lösungen lassen sich klar durch Tonfilter filtrieren und geben mit Schwermetallsalzen voluminöse Fällungen. Die Erdalkalisalze werden durch Schütteln von Erdalkalicarbonaten oder -hydroxyden mit Casein erhalten. Ihre Lösungen opalisieren oder sind milchig trübe. Beim Erhitzen auf 35–45° werden sie hydrolytisch gespalten. Durch Ton sind sie nicht filtrierbar. Schüttelt man Casein mit verdünnten Säuren, wie Salz-, Schwefel-, Essig- oder Milchsäure, so entstehen anscheinend – je nach den angewendeten Mengen – gesättigte oder ungesättigte Salze (Acidcasein). Die Lösung von Casein in Essigsäure wird durch Alkohol nicht gefällt, das Chlorhydrat aber durch Alkohol und Äther. Man hat Verbindungen mit 4% HBr und 5% HJ dargestellt, die von weißer bzw. gelblicher Farbe und in warmem Wasser leicht löslich sind.

Casein verbindet sich mit außerordentlich vielen Stoffen. Die für die Technik wichtigste Verbindung ist wohl diejenige mit Formaldehyd, welche durch direkte Einwirkung von Formaldehyd auf Casein bei gewöhnlicher Temperatur entsteht (BLISS und NOVY, Journ. for experim. **4**, 47 [1899]; LEPIERRE, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **51**, 128, 236, 739 [1899]; BENEDICENTI, Arch. f. Anat. u. Physiol. **1897**, 219). Wahrscheinlich kondensiert sich Formaldehyd mit den Aminogruppen des Caseins ebenso wie mit Aminen überhaupt:



$$R-NH_2+OCH_2=R-N=CH_2+H_2O.$$

Der basische Charakter des Caseins wird hierdurch abgeschwächt, und seine Acidität tritt mehr hervor (SIEGFELD, *Molk. Ztg.* **1906**, 47).

Labferment (Kälbermagen) verwandelt das Casein in sog. Paracasein. Das letztere ist ebenfalls leicht in Alkalien löslich, unlöslich jedoch ist sein Kalksalz (das im Handel erhältliche Labcasein). Die Umwandlung in Paracasein ist besonders wichtig bei der Käsefabrikation (s. Milch).

Halogencaseine hat man in großer Zahl erhalten, am zweckmäßigsten durch Halogenisierung bei gleichzeitiger Neutralisation der entstehenden Halogenwasserstoffsäure. Man kann dem Casein bis 21,6% Jod, 11,17% Brom, 2,4–2,6% Chlor und 1,6–1,8% Fluor einverleiben. Zum Teil wird das Molekül hierbei gespalten. Salpetrige Säure bildet Desaminocasein, Salpetersäure Nitrocasein.

Schon bei längerem Liegen in kaltem Wasser verändert sich Casein, indem es zum Teil wasserlöslich wird. Trocknet man es bei 94–100°, so zerfällt es in Isocasein, einen sauren, in Wasser unlöslichen Körper, dessen Natriumsalz neutral reagiert, und in eine mit Alkali quellende Substanz, Natriumcaseid, welche in Wasser kaum löslich und als Alkalialbuminat aufzufassen ist. Kochendes Wasser spaltet bei längerer Einwirkung Phosphor- und Schwefelwasserstoff ab, Ätzalkalien liefern Caseoprot- und -lysalbinsäure, welche durch die Fähigkeit, Metalloxyde kolloidal zu lösen, ausgezeichnet sind, Ätzbaryt racemisierte Aminosäuren (Tyrosin, Lysin, Prolin) und sekundär Fettsäuren (Essig-, Propion-, Butter- und Valeriansäure). Bei der Hydrolyse mit Säuren bilden sich zunächst Kyrine, dann Polypeptide und Aminosäuren. Als sekundäre Abbauprodukte sind Brenztraubensäure, Propionylameisensäure und Guanidin nachgewiesen.

Verwendung. Seitdem es gelungen ist, durch Fortschritte in der Fabrikation, namentlich der Trocknung, die Qualität des Caseins zu verbessern und der späteren Verwendung anzupassen, ist die Bedeutung des Caseins für die Technik und Nährmittelindustrie ständig gestiegen. Nachstehend folgen kurze Beschreibungen der hauptsächlichsten Verwendungsgebiete.

Plastische Massen. Die Eigenschaft, bei hoher Bindekraft sich leicht polieren und färben zu lassen, führte dazu, plastische, dem Celluloid ähnliche Massen aus Casein herzustellen, deren wichtigster Vertreter der Galalith (s. d.) ist. Der Gesamtverbrauch an Casein für plastische Massen dürfte gegenwärtig etwa 6000 *t* betragen.

Papierfabrikation. Auch in der Papierfabrikation werden ganz bedeutende Quantitäten Casein verbraucht. Es kommt besonders leicht lösliches Casein in Betracht. Am besten soll sich mit Schwefelsäure ausgefälltes Casein hierzu eignen (*Papier-Ztg.* **1907**, 3286). Man gebraucht das Casein zum Leimen, zur Herstellung satinierter Papiere und Pappe (Papier-Pappe-Konglomerate), zur Fabrikation photographischer Papiere u. s. w. Große Quantitäten verbrauchen auch Tapetenfabriken sowie die Buntpapier- und Chromopapierfabriken. In den Vereinigten Staaten werden 65% des verbrauchten Caseins in der Glanzpapierindustrie angewandt (*Chemische Ind.*

werden namentlich an das für die Nährmittel- und Kunsthornindustrie dienende Casein (meist Labcasein) die höchsten Anforderungen gestellt.

Einrichtungen zur Herstellung von Casein liefert TOURNAT in Surgères Ch.-Inf. (Frankreich), ferner neuerdings die TROCKNUNGS-ANLAGEN-G. M. B. H., Berlin W 9, sowie J. L. CARL ECKELT G. M. B. H., Berlin.

Der Marktpreis für 100 *kg* Casein unverzollt ist augenblicklich 130—150 M. gegenüber etwa 100 M. vor dem Kriege.

Untersuchung von Casein. Ein gutes Casein muß von möglichst heller Farbe sein und darf durchaus nicht muffig oder ranzig riechen. Zur Beurteilung der Qualität eignet sich am besten die ungemahlene Ware, welche gewöhnlich eine Körnung von etwa Erbsen- bis Bohnengröße hat.

Wasserbestimmung. Gutes Casein darf nicht mehr als 10 bis höchstens 12% Wasser enthalten, da es sonst wenig haltbar ist und sich schlecht auf Porzellanwalzen mahlen läßt. Zur Bestimmung trocknet man etwa 1 *g* schnell gemahlenes Casein im Trockenschranke bei 100—105° bis zur Gewichtskonstanz (6—8h). Je reiner das Casein ist, umsoweniger bräunt es sich hierbei. Gut gewaschenes Labcasein sollte sich hierbei überhaupt nicht bräunen.

Asche. Säurecasein (Eigensäuerung) hat durchschnittlich 2—4% Asche, Labcasein dagegen 7—8½% im Durchschnitt. Sehr gut gewaschenes Casein hat meist einen höheren Aschegehalt, da sich die im Waschwasser enthaltenen Salze zum Teil mit dem Casein verbinden.

Säurebestimmung. Gutes Labcasein sollte durchschnittlich nicht mehr als 0,05—0,3% Säure enthalten, Säurecasein (Eigensäuerung) nicht mehr als 0,25—0,5%. Zwecks Bestimmung übergießt man in einem Becherglase 20 *g* gemahlenes Casein mit 80 cm^3 destillierten Wassers und läßt unter Umrühren 2h quellen. Nun filtriert man 20 cm^3 davon ab und titriert diese mit $n/_4$-Natronlauge und Phenolphthalein als Indicator. Aus den verbrauchten Kubikzentimetern Lauge berechnet man die entsprechende Menge Milchsäure; 0,1 cm^3 $n/_4$-Natronlauge zeigt 0,045% Milchsäure an.

Löslichkeit. Die leichte Löslichkeit kommt fast nur bei Säurecasein in Betracht, da Labcasein an und für sich wesentlich schwerer löslich ist. 20 *g* gemahlenes Casein läßt man 1h in 80 cm^3 destillierten Wassers unter Umrühren quellen und gibt dann 4 cm^3 *konz.* Ammoniak vom *spez. Gew.* 0,91 hinzu. Die Lösung erfolgt kalt, unter Umrühren, in 1—2h. Man vergleicht die zu prüfenden Caseine nebeneinander, indem man leichte Löslichkeit, Klebrigkeit, Farbe und Rückstand (Sand u. dgl.) beobachtet.

Fettbestimmung. Es werden 10 *g* fein gemahlenen Caseins genau abgewogen und, gut vermischt mit entfetteter Watte, in eine Extraktionshülse recht locker eingepackt. Das Ganze wird jetzt in einem SOXHLET-Extraktionsapparat mit Äther während etwa 5—6h extrahiert. Gutes Handelscasein darf im Durchschnitt nicht mehr als 0,2—0,4% Fett enthalten.

Für den Caseinverbraucher ist es empfehlenswert, das Casein ungemahlen zu beziehen, weil er dann die Ware am besten auf Qualität, Farbe und Reinheit beurteilen kann; z. B. vermag man in ungemahlenem Zustande die durch Verbrennen entstandenen rötlichbraunen Stücke und auch etwaige käsige Stücke (durch letztere bekommt das Casein einen unangenehmen Geruch) sogleich zu erkennen, während solche beim gemahlenen Casein verschwinden und dem Auge nicht mehr ohne weiteres sichtbar sind. Auch kann man bei ungemahlenem Casein sehen, ob es gut gewaschen ist. Nicht genügend ausgewaschenes Casein erkennt man daran, daß die einzelnen Körner mehr oder weniger weiße Flecke zeigen, welche von dem nicht herausgewaschenen Milchzucker herrühren. Ein solches Casein ist natürlich wesentlich weniger haltbar.

Ungemahlenes Casein hält sich auch beim Lagern besser. Gemahlenes Casein wird häufig mit minderwertiger Ware vermischt oder mit billigen Füllstoffen, wie z. B. Stärke, oder bei sog. löslichen Casein mit einem großen Überschuß eines billigen Lösungsmittels, wie z. B. Soda.

Eigenschaften. Casein ist eine hornartige, in reinem Zustande klar durchsichtige Masse. Das gewöhnliche Handelscasein ist durch Fett getrübt, welches beim Ausfällen stets mitgerissen wird, und hat daher eine milchige, gelblichweiße Farbe. *Spez. Gew.* 1,259. In Wasser ist Casein unlöslich, quillt aber sehr stark darin auf. Leicht löslich ist es in Alkalien. Gute Lösungsmittel sind z. B. Ammoniak, Natron- und Kalilauge, Borax, Soda u. s. w. Ein Überschuß von Natron- bzw. Kalilauge zersetzt das Casein. Es scheidet sich allmählich ein unlöslicher Teil am Boden ab, während die überstehende Lösung klar durchsichtig wird und zur Darstellung von sog. klarlöslichen Casein verwendet werden kann (A. SPITTELER, *D. R. P.* 115 181). Das Casein spaltet hierbei Schwefel ab (Geruch nach H_2S); außerdem wird sein Stickstoffgehalt mit der Dauer der Einwirkung immer geringer. Ganz *konz.* Lösungen von Kali- oder Natronlauge fällen das Casein aus den alkalischen Lösungen wieder aus. Reines Casein löst sich ferner leicht in Lösungen von 1% NaF, 1% Ammoniumoxalat und Kaliumoxalat, 5% NH_4Cl und 5% $(NH_4)_2SO_4$ (ARTHUS, Compt. rend. de la Soc. de Biol. 45, 327 [1893]). Salze der Schwermetalle fällen Casein aus seinen alkalischen Lösungen aus, so z. B. die Chloride, Nitrate und Sulfate von Eisen, Kobalt, Nickel, Mangan. Säuren wirken ebenfalls fällend, ein Übermaß löst jedoch meistens wieder. Fällend wirkt auch Kohlensäure, wenn man sie unter starkem Druck in Milch einleitet und schüttelt. In der Milch ist das Casein nach SÖLDNER als neutrales Caseincalcium enthalten. Chemisch gehört es zu der Gruppe der Nukleoalbumine. Seine Zusammensetzung wurde von HAMMARSTEN (*Ztschr. physiol. Chem.* 7, 227 [1883]; HAMMARSTEN, ebendort 8, 273 [1885]) wie folgt gefunden:

C 52,96%, H 7,05%, N 15,65%, S 0,758%, P 0,847%, Rest O.

HAMMARSTEN stellte reines Casein durch wiederholtes Ausfällen mit Essigsäure und Auflösen in verdünntem Ammoniak oder kohlensaurem Natrium her. Hierbei durften die Lösungen nicht alkalisch reagieren. Die letzten Reste Fett entfernte er mit Alkohol und Äther (HAMMARSTEN, MALYS Jahresbericht der Tierchemie **1877**, 158). Das *Mol.-Gew.* beträgt mindestens 36·00; als größte Zahl wird 16000 in der Literatur angegeben. Verbrennungswärme ist 5742 *Cal.* für 1 *g*. Casein läßt sich aus seinen Lösungen leicht aussalzen; besonders eignen sich dazu: Kochsalz, Magnesiumsulfat, Ammonsulfat u. s. w.

Casein hat sauren und basischen Charakter. Der Säurecharakter überwiegt jedoch bedeutend, so daß es aus Carbonaten und Bicarbonaten Kohlensäure austreibt. Nach LAQUEUR und SACKUR (HOFMEISTERs Beiträge **3**, 193 [1902]) ist das Casein der Kuhmilch 4–6 basisch. Es bildet basische und neutrale Salze, deren Reindarstellung den größten Schwierigkeiten begegnet. Das basische Natriumsalz hat einen Gehalt von 2,73% Na_2O, das neutrale war als Nutrose oder Plasmon im Handel. Die Alkalisalze werden durch Hitze oder Kochen nicht gefällt, ihre Lösungen lassen sich klar durch Tonfilter filtrieren und geben mit Schwermetallsalzen voluminöse Fällungen. Die Erdalkalisalze werden durch Schütteln von Erdalkalicarbonaten oder -hydroxyden mit Casein erhalten. Ihre Lösungen opalisieren oder sind milchig trübe. Beim Erhitzen auf 35–45° werden sie hydrolytisch gespalten. Durch Ton sind sie nicht filtrierbar. Schüttelt man Casein mit verdünnten Säuren, wie Salz-, Schwefel-, Essig- oder Milchsäure, so entstehen anscheinend – je nach den angewendeten Mengen – gesättigte oder ungesättigte Salze (Acidcasein). Die Lösung von Casein in Essigsäure wird durch Alkohol nicht gefällt, das Chlorhydrat aber durch Alkohol und Äther. Man hat Verbindungen mit 4% HBr und 5% HJ dargestellt, die von weißer bzw. gelblicher Farbe und in warmem Wasser leicht löslich sind.

Casein verbindet sich mit außerordentlich vielen Stoffen. Die für die Technik wichtigste Verbindung ist wohl diejenige mit Formaldehyd, welche durch direkte Einwirkung von Formaldehyd auf Casein bei gewöhnlicher Temperatur entsteht (BLISS und NOVY, Journ. for experim. **4**, 47 [1899]; LEPIERRE, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **51**, 128, 236, 739 [1899]; BENEDICENTI, Arch. f. Anat. u. Physiol. **1897**, 219). Wahrscheinlich kondensiert sich Formaldehyd mit den Aminogruppen des Caseins ebenso wie mit Aminen überhaupt:



$$R-NH_2+OCH_2=R-N=CH_2+H_2O.$$

Der basische Charakter des Caseins wird hierdurch abgeschwächt, und seine Acidität tritt mehr hervor (SIEGFELD, *Molk. Ztg.* **1906**, 47).

Labferment (Kälbermagen) verwandelt das Casein in sog. Paracasein. Das letztere ist ebenfalls leicht in Alkalien löslich, unlöslich jedoch ist sein Kalksalz (das im Handel erhältliche Labcasein). Die Umwandlung in Paracasein ist besonders wichtig bei der Käsefabrikation (s. Milch).

Halogencaseine hat man in großer Zahl erhalten, am zweckmäßigsten durch Halogenisierung bei gleichzeitiger Neutralisation der entstehenden Halogenwasserstoffsäure. Man kann dem Casein bis 21,6% Jod, 11,17% Brom, 2,4–2,6% Chlor und 1,6–1,8% Fluor einverleiben. Zum Teil wird das Molekül hierbei gespalten. Salpetrige Säure bildet Desaminocasein, Salpetersäure Nitrocasein.

Schon bei längerem Liegen in kaltem Wasser verändert sich Casein, indem es zum Teil wasserlöslich wird. Trocknet man es bei 94–100°, so zerfällt es in Isocasein, einen sauren, in Wasser unlöslichen Körper, dessen Natriumsalz neutral reagiert, und in eine mit Alkali quellende Substanz, Natriumcaseid, welche in Wasser kaum löslich und als Alkalialbuminat aufzufassen ist. Kochendes Wasser spaltet bei längerer Einwirkung Phosphor- und Schwefelwasserstoff ab, Ätzalkalien liefern Caseoprot- und -lysalbinsäure, welche durch die Fähigkeit, Metalloxyde kolloidal zu lösen, ausgezeichnet sind, Ätzbaryt racemisierte Aminosäuren (Tyrosin, Lysin, Prolin) und sekundär Fettsäuren (Essig-, Propion-, Butter- und Valeriansäure). Bei der Hydrolyse mit Säuren bilden sich zunächst Kyrine, dann Polypeptide und Aminosäuren. Als sekundäre Abbauprodukte sind Brenztraubensäure, Propionylameisensäure und Guanidin nachgewiesen.

Verwendung. Seitdem es gelungen ist, durch Fortschritte in der Fabrikation, namentlich der Trocknung, die Qualität des Caseins zu verbessern und der späteren Verwendung anzupassen, ist die Bedeutung des Caseins für die Technik und Nährmittelindustrie ständig gestiegen. Nachstehend folgen kurze Beschreibungen der hauptsächlichsten Verwendungsgebiete.

Plastische Massen. Die Eigenschaft, bei hoher Bindekraft sich leicht polieren und färben zu lassen, führte dazu, plastische, dem Celluloid ähnliche Massen aus Casein herzustellen, deren wichtigster Vertreter der Galalith (s. d.) ist. Der Gesamtverbrauch an Casein für plastische Massen dürfte gegenwärtig etwa 6000 *t* betragen.

Papierfabrikation. Auch in der Papierfabrikation werden ganz bedeutende Quantitäten Casein verbraucht. Es kommt besonders leicht lösliches Casein in Betracht. Am besten soll sich mit Schwefelsäure ausgefälltes Casein hierzu eignen (*Papier-Ztg.* **1907**, 3286). Man gebraucht das Casein zum Leimen, zur Herstellung satinierter Papiere und Pappe (Papier-Pappe-Konglomerate), zur Fabrikation photographischer Papiere u. s. w. Große Quantitäten verbrauchen auch Tapetenfabriken sowie die Buntpapier- und Chromopapierfabriken. In den Vereinigten Staaten werden 65% des verbrauchten Caseins in der Glanzpapierindustrie angewandt (*Chemische Ind.*

1926, 625). Die Härtung des Caseins mit Formaldehyd spielt auch hier eine bedeutende Rolle (E. SCHERING, *D. R. P.* 107 637). Das Härtemittel wird meist der Caseinlösung zugefügt, welche zum Überziehen des Papiers dienen soll. Nach dem Trocknen ist ein solcher Überzug hochglänzend und besonders wasserbeständig.

Seifenfabrikation. Nach C. KNOCH können Toiletteseifen durch Zusatz von 10% Caseinlösung gestreckt und verbilligt werden, während die Qualität verbessert werden soll. Die so hergestellte Seife soll zarter und haltbarer werden und größere Schaumkraft haben. Näheres s. C. KNOCH, Die Magermilchverwertung. Verlag von M. Heinsius, Leipzig 1912.

Kitte und Klebemittel. Mit Kalk, Borax vermischt, dient Casein zum Leimen, u. zw. meist in solchen Fällen, wo infolge von Feuchtigkeit gewöhnlicher Tischlerleim nicht vorteilhaft verwendet werden kann, so z. B. besonders zur Erzeugung von Sperrholz (Furnierplatten) für Schiffe. Über die Zusammensetzung der aus Casein hergestellten Kitte und Klebemittel s. d. sowie auch *Chem. Ztrlbl.* **1928**, I, 1829.

Nährpräparate wurden in großer Zahl aus Casein hergestellt; jedoch befindet sich von all den Produkten nur noch Sanatogen (s. d.) im Handel. Vgl. auch Eiweißkörper. Schon oben wurde darauf hingewiesen, daß das für diese Zwecke bestimmte Casein besondere Sorgfalt bei der Gewinnung voraussetzt.

Verschiedene andere Verwendungszwecke. Casein findet ferner ausgedehnte Anwendung bei der Fabrikation von Anstrichfarben, auch stellt man sog. Caseinfarblacke sowie Malerfarben daraus her (O. RASSER, Casein als Farbbindemittel. *Kunststoffe* **17**, 197 [1927]). Empfohlen wird es zum Präparieren von Malerleinwand. In der Zeugdruckerei und Leinenindustrie findet es Verwendung. In der Appreturbranche kennt man es unter den verschiedensten Bezeichnungen: „Apparetin“, „Argentine“, „Seidenglanz“ u. s. w. Es soll auch zum Beschweren von Seide dienen, zum Klären des Weines und endlich noch zur Herstellung von Suppenwürfeln und Würzen.

Wirtschaftliches. Casein wird fast ausschließlich aus dem Ausland bezogen, da sich in Deutschland wegen der hohen Magermilchpreise trotz eines Einfuhrzolls von 6 M. pro 100 *kg* die Fabrikation nicht rentiert. Eine der ersten Firmen, welche Casein in großen Mengen herstellte, war die CASEIN COMPANY OF AMERICA. Anfänglich beherrschte Amerika den Caseinmarkt vollständig, bis allmählich auch einige europäische Staaten anfingen, Casein zu erzeugen. Namentlich gelang es Frankreich (DR. ZIRN), durch die gute Qualität seines Erzeugnisses die amerikanische Ware dann mit den Jahren ganz bedeutend vom europäischen Markt zurückzudrängen. Frankreich steht augenblicklich infolge seiner guten Organisation und seiner geschulten Kräfte mit an der Spitze der Casein erzeugenden Länder. Die UNION in Surgères erzeugt allein etwa 4000 *t* Casein jährlich. Andere Fabriken sind in Clefs, Taillebourg, Orbec, Landrecies und an vielen anderen Orten. Außer in Frankreich und Amerika (Argentinien) gibt es bedeutendere Fabriken in Neuseeland, Australien, Schweden, Italien. Deutschland erzeugt keine nennenswerten Mengen.

Statistik[1]: *a)* Deutschland.

Pos. 373. Käsestoff (Casein) und Zubereitungen aus Käsestoff, nicht zum Genusse; tierischer Eiweißleim

	Einfuhr		Ausfuhr	
	t	1000 RM.	*t*	1000 RM.
1922	7 197		58	
1923	5 326	5 858	75	131
1924	7 911	8 702	124	171
1925	11 809	12 489	522	577
1926	9 752	11 018	651	797
1927	13 814	15 964	838	1139

b) England.

Pos. Casein

	Einfuhr		Ausfuhr	
	tons	1000 £	tons	1000 £
1922	3406	194,2	954	53,0
1923	4610	334,1	374	34,6
1924	5543	316,0	262	17,0
1925	5792	332,6	531	28,6
1926	4316	241,1	376	21,6

c) Niederlande.

Pos. Caseine

	Einfuhr		Ausfuhr	
	t	1000 G.	*t*	1000 G.
1924	—[2]	—	—[2]	—
1925	680	406	171	91
1926	587	355	218	123
1927	587	453	338	243

d) Dänemark.

Pos. Kasein

	Einfuhr		Ausfuhr	
	t	1000 Kr.	*t*	1000 Kr.
1924	36	62	124	231
1925	21	35	83	105
1926	16	20	116	131
1927	13	17	189	227

[1] Bearbeitet von Dr. SCHAUB. — [2] 1924 nicht gesondert nachgewiesen.

e) Italien.

Pos. Caseina

	Einfuhr t	Einfuhr 1000 L.	Ausfuhr t	Ausfuhr 1000 L.
1922	439	1314	0,5	4
1923	632	3793	17	118
1924	556	2911	0,5	2
1925	868	5122	92	366
1926	1046	7519	1	8
1927	778	5038	57	242

f) Frankreich.

Pos. Caséine

	Einfuhr t	Einfuhr 1000 Fr.	Ausfuhr t	Ausfuhr 1000 Fr.
1921	0,8	33	1 795	6 866
1922	39	88	1 680	5 715
1923	12	61	5 434	19 945
1924	11	68	6 752	33 961
1925	1	51	7 609	38 223
1926	26	172	7 333	56 524
1927	0,6	69	12 219	92 816

g) Vereinigte Staaten von Amerika.

Pos. Casein

	Einfuhr 1000 Pounds	Einfuhr 1000 $
1922	14 342	1367
1923	26 489	4409
1924	17 749	1384
1925	18 803	1573
1926	26 281	2851
1927	24 210	3120

h) Belgien.

Pos. Caséine

	Einfuhr[1] t	Einfuhr[1] 1000 Fr.
1924[2]	48	213
1925	289	1359
1926	462	3629
1927	481	5291

i) Ungarn.

Pos. Casein

	Ausfuhr[3] dz	Ausfuhr[3] 1000 Goldkr.
1924	1997	220
1925	1180	85
1926	1677	114
		1000 Pengö
1927	3119	224

j) Österreich.

Pos. Casein, Caseogomme

	Einfuhr t	Einfuhr 1000 GK.	Ausfuhr t	Ausfuhr 1000 GK.
1923	309	334	5	6
1924	525	568	2	3
		1000 S		1000 S
1925[4]	674	747	19	41
1926[4]	657	1640	27	56
1. Halbjahr 1927[4]	410	1077	10	29

k) Schweiz.

Pos. Casein, Käselabextrakt

	Einfuhr t	Einfuhr 1000 Fr.	Ausfuhr t	Ausfuhr 1000 Fr.
1921	100	165	4	34
1922	200	282	105	187
1923	192	344	353	747
1924	267	383	73	166
1925	257	328	9	15
1926	299	429	31	57
1927	202	326	81	138

l) Argentinien.

Pos. Casein

Ausfuhr in t

1902	94	1907	2035	1912	3501	1917	4876	1922	6 377
1903	320	1908	2058	1913	3446	1918	3564	1923	10 690
1904	1695	1909	2775	1914	2925	1919	2447	1924	14 528
1905	3020	1910	2973	1915	2608	1920	7679	1925	18 300
1906	3081	1911	2169	1916	2951	1921	7779	1926	18 200

Literatur: E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon. Julius Springer, Berlin 1920, Bd. IV. — R. SCHERER, Das Casein, seine Darstellung und technische Verwendung. A. Hartleben, Leipzig, Wien. — L. EBERLEIN, Die neueren Milchindustrien. — C. KNOCH, Handbuch der neuzeitlichen Milchverwertung. — E. L. TAGUL, Casein: its preparation, chemistry and technical utilization. London, Constable 1926. — EDWIN SUTERMEISTER, Casein and its industrial applications. New York, Chemical Catalog Co. 1927.

A. Bartels.

Caseinfarben s. Malerfarben.

Caseosan (*Heyden*), eine 5%ige sterile Caseinlösung, von der $^1/_4$—2 *cm*³ intravenös, $^1/_2$—3 *cm*³ intramuskulär injiziert werden (1 *cm*³ = 0,05 Casein). Eine 25%ige Terpentinölemulsion von Caseosan ist Caseoterpol (*Heyden*). Bei Infektionen, Gelenkerkrankungen, Hebung des Allgemeinzustandes. *Dohrn.*

Casil (LECINWERK DR. E. LAVES, Hannover), kieselessigsaure Tonerde in kolloidaler Form, als Trockenpulver bei Wundbehandlung und als Liquor Aluminii silicatici. *Dohrn.*

Casselerbraun ist eine humusreiche Braunkohle, welche als Farbe verwendet wird (s. Erdfarben).

[1] Ausfuhr unbedeutend. — [2] In der Zeit vom 10. November bis 31. Dezember. — [3] Einfuhr unbedeutend.

[4] In den Jahren 1925, 1926 und 1927 heißt die Position: Andere tierische und pflanzliche Eiweißstoffe außer Eier- und Blutalbumin.

Cassiaöl s. Riechstoffe.

Cassiuspurpur s. Goldfarben.

Catamin (*Riedel*), Salbe aus Vaselin, Schwefel (5%), Zinkoxyd (10%) sowie jucklindernden pflanzlichen Stoffen. Anwendung gegen Krätze. *Dohrn.*

Catechu, französisch Cachou, ist ein Pflanzenextrakt. Der aus dem Indischen herrührende Name bedeutet „Baumsaft", von Kate = Baum und chu = Saft. Die pflanzliche Natur des Produktes wurde 1687 von SCHROECK erwiesen, nachdem man es bis dahin für eine Mineralsubstanz („Terra japonica") gehalten hatte. Catechu gehört zur Gruppe der Brenzcatechingerbstoffe. Wir unterscheiden folgende Handelsprodukte:

1. Pegucatechu, Bombaycatechu, „Catechu", braunes Catechu, Catechu nigrum, Black Catechu, Terre de japon, Cachou de Pégu, stammt aus dem Kernholz von Acacia Catechu Wildenow und Acacia Suma Kurz. Die Heimat der letzteren Art ist Vorderindien und Ostafrika, die der ersteren Vorder- und Hinterindien sowie Ceylon. Zur Gewinnung wird das dunkelrotbraune Kernholz vom Splint befreit, zerkleinert und ausgekocht. Die Flüssigkeit wird dann so weit eingedampft, daß sie beim Erkalten erstarrt. Man gießt den Brei auf Blätter (von Pterocarpus marsupium) aus, die in Form großer Schalen zusammengeheftet sind. Pegucatechu bildet unregelmäßige Kuchen, Blöcke oder Stücke, mit Blättern durchsetzt, von dunkler schwarzbrauner Farbe, großmuscheligem und scharfkantigem Bruch. Die Bruchfläche ist glänzend, meist dicht und homogen, selten blasiglöchrig. Das Innere größerer Blöcke ist häufig noch weich. Der Geschmack ist zusammenziehend süßlich, die Struktur unter dem Mikroskop amorph. In 2 Tl. kochendem Wasser löst sich Catechu nahezu vollständig. Die Lösung trübt sich sehr stark beim Erkalten. Auch von heißem Weingeist wird das Produkt größtenteils aufgenommen. In dem in Essigsäure unlöslichen Anteil kann man unter dem Mikroskop pflanzliche Reste, besonders Bruchstücke von Gefäßen und Holzfasern, unterscheiden. Eisenchlorid ruft in der Catechulösung einen grünen oder schwarzgrünen, nicht blauschwarzen Niederschlag hervor, der auf Zusatz von Alkali purpurfarbig wird.

2. Gambircatechu, Gutta Gambir, gelbes Catechu, Catechu pallidum, Cachou clair, Pale catechu, Katagambe, Extractum Uncariae, wird aus den Blättern und jungen Trieben von Ourouparia Gambir Baill. (Uncaria Gambir Roxb.) durch Auskochen oder Dampfextraktion erhalten. Das Heimatland der Pflanze ist Hinterindien, wo sie besonders in der Umgebung der Straße von Malakka angepflanzt wird, und Ceylon. Eine Plantage von 70000—80000 Sträuchern kann täglich bis 30 *kg* Extrakt liefern. Zum Eindampfen der Abkochung dienen flache gußeiserne Pfannen, zum Abkühlen des Extraktes flache Holzkästen. Nach genügender Erstarrung wird die Masse in würfelförmige Stücke geschnitten (Würfelgambir), die man im Schatten trocknet, oder in Blöcke gepreßt, die man in Matten einnäht. Dieses „Blockgambir" wird besonders aus Kalkutta und Singapore ausgeführt, u. zw. in wesentlich größerer Menge als Würfelgambir. Die Blöcke sind außen fest, innen meist weich und knetbar, von gelber Farbe, die Würfel porös, leicht zerreiblich, außen matt rotbraun, innen gelblich gefärbt. Der Geschmack ist zusammenziehend bitterlich, hinterher süßlich. Die helleren Sorten erscheinen unter dem Mikroskop deutlich krystallinisch von ausgeschiedenem Catechin (s. u.). Der in Essigsäure unlösliche Anteil besteht aus einzelligen, ziemlich dickwandigen Haaren (Unterschied von Pegucatechu). Gegen Wasser und Alkohol verhält sich Gambircatechu ebenso wie Pegucatechu. Schüttelt man Gambircatechu mit sehr verdünnter Kalilauge und Benzin, so nimmt letzteres eine grünliche Fluorescenz an (Nachweis!).

Beide Catechusorten geben bei der trockenen Destillation Brenzcatechin, mit Kali verschmolzen Phloroglucin und Protocatechusäure. Ein mit der Extraktlösung befeuchteter und dann getrockneter Fichtenspan wird beim Betupfen mit rauchender Salzsäure dunkelrot (Phloroglucinreaktion). Chromierte Wolle wird durch eine 10%ige Extraktlösung satt rotbraun gefärbt, während andere Gerbstoffe eine hellere, reinbraune, oft auch ins Gelbe oder Grüne spielende Färbung erzeugen. Eisenalaunlösung gibt eine schwach moosgrüne Färbung und meist nach einiger Zeit einen geringen Niederschlag (Blaufärbung der Lösung weist auf andere Gerbstoffe hin), Bromwasser schnell eine starke Fällung.

Die Bestandteile der beiden Catechusorten sind:

	Pegucatechu	Gambir
Catechin	2–10 %	7,76–19,76%
Catechugerbsäure	25–48 %	23,2 –47,2 %
Quercetin	wenig	
Pflanzenschleim	20–29 %	10,1 –16 %
Asche	2– 2,3%	3,3 – 4,7 %
Wasser	12–15,3%	9,9 –11 %

Um den Wert einer Catechusorte zu bestimmen, kann man ihren Gehalt an Catechin und Catechugerbsäure ermitteln. Ersteres wird mit Permanganat titriert, letztere mit Leimlösung gefällt. Für die Zwecke der Seidenbeschwerung kommt das Hautpulververfahren und eine technische Beschwerungsprüfung in Betracht (P. HEERMANN, *Mitt. Materialprüf. Amt Berlin-Dahlem* 28, 220 [1911]). Formaldehyd fällt bei Anwesenheit von Salzsäure den Gerbstoff aus und ist deshalb zu seiner quantitativen Bestimmung vorgeschlagen worden (F. JEAN und C. FRABOT, *Ann. Chim. analyt. appl.* 12, 49 [1907]). S. ferner E. N. GATHERCOAL, Journ. Amer. Pharm. Assoc. 13, 103; *Lunge-Berl* 4, 388.

Aus dem Schwanken des Gerbstoffgehalts ergeben sich vielfache Unzuträglichkeiten; deshalb sind neuerdings Bestrebungen im Gange, eine gleichmäßigere, möglichst hochprozentige Ware auf

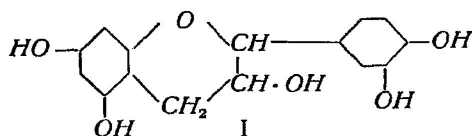
den Markt zu bringen und einen Mindestgehalt an Gerbstoff zu gewährleisten. Singapore exportiert jährlich über 1 000 000 Zentner, besonders Blockgambir, das sich immer mehr den Markt erobert. Catechu wird manchmal mit Kino verfälscht (*Chem. Ztrlbl.* **1919**, II, 709).

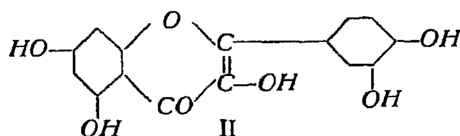
3. Khakicatechu, im Handel Cutch genannt, ist weniger gut charakterisiert als die vorangegangenen Sorten. Es besteht aus spröden braunen Stücken von glasigem Bruch. Das Verhalten gegen Eisenalaun und Bromwasser ist dem der beiden anderen Sorten gleich. Dagegen fällt die Phloroglucinreaktion nur schwach rötlich oder negativ aus. Mit Kupfersulfatlösung entsteht ein brauner, in Ammoniak unlöslicher Niederschlag, mit Quecksilberoxydulnitrat eine fleischfarbene Fällung (H. GUTH, *Pharmaz. Zentralhalle* **53**, 1057 [1912]).

Der Hauptbestandteil des Pegu- und Gambircatechus ist das **Catechin** (Catechinsäure, Catechusäure), $C_{15}H_{14}O_6 + 4\,H_2O$. Dieses bildet kleine weiße, seideglänzende Nädelchen, welche wasserfrei bei 217° schmelzen. Das bei 100° getrocknete Präparat ist in Wasser unlöslich; das krystallwasserhaltige wird leicht von heißem Wasser, ferner auch von Alkohol und Äther aufgenommen. Frisch bereitete reine Catechinlösung wird durch Gelatine nicht gefällt (M. NIERENSTEIN, *Analyst.* **48**, 542 [1923]). Rohe salpetrigsäurehaltige, *konz.* Schwefelsäure färbt Catechin rot. Ferrilösungen erzeugen grünlichbraune Fällungen. Die alkalische Lösung färbt sich an der Luft dunkel. Lösungen edler Metalle werden in der Hitze reduziert. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure liefert Catechin unter anderm Brenzcatechin und Phloroglucin, beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin und Protocatechusäure, mit Diazoniumverbindungen Azofarbstoffe, bei der Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff und Kalilauge eine Carbonsäure u. s. w.

Zur Darstellung extrahiert man die in Wasser schwerlöslichen Anteile des Catechus mit warmem Essigäther oder kochendem Alkohol, verdampft die filtrierte Lösung und krystallisiert den Rückstand aus Wasser um (vgl. E. H. BRAY und INDIAN WOOD PRODUCTS CO., LTD., Calcutta, *E. P.* 161 431 [1920]).

Die Konstitution des Catechins wurde von A. G. PERKIN, (*Journ. chem. Soc. London* **81**, 1160 [1902]; **87**, 404 [1905]), von ST. v. KOSTANECKI (*B.* **35**, 1867, 2403, 2410 [1902]; **39**, 4007 [1906]; **40**, 720 [1907]; **41**, 2800 [1908]), später von M. NIERENSTEIN (*Journ. chem. Soc. London* **117**, 971, 1151 [1920]; **121**, 604 [1922]; *B.* **55**, 383 [1922]; **56**, 1877 [1923]; *Journ. Amer. chem. Soc.* **46**, 2100, 2793, 2718 [1924]) und besonders von K. FREUDENBERG und Mitarbeitern (*B.* **53**, 1416 [1920]; **54**, 1204 [1921]; *Ztschr. angew. Chem.* **34**, 247 [1921]; *Collegium* **1921**, 284; *B.* **55**, 1734, 1938 [1922]; **56**, 1185, 2127 [1923]; *Collegium* **1924**, 413; *A.* **436**, 286 [1924]; **437**, 274 [1924]; **441**, 157 [1925]; **442**, 309 [1924]; **444**, 135 [1925]; **446**, 87 [1925]; **451**, 209, 213 [1927]) erforscht. Wahrscheinlich ist es das 3,5,7,3',4'-Pentaoxyflavon (s. nachstehende Formel I), also nahe verwandt mit dem Quercetin (Formel II).





Ein zweiter Bestandteil des Catechus ist Catechingerbsäure (Catechinanhydrid), eine schlecht charakterisierte, rötlichbraune, amorphe Substanz, deren wässerige Lösung sauer reagiert, adstringierend wirkt und von Schwermetallsalzen, Leim, Eiweiß u. s. w. gefällt wird. Die Verbindung ist in Wasser ziemlich löslich, leicht in Essigäther und Alkohol, kaum in Äther. Man erhält sie in der Darstellung des Catechins als Nebenprodukt oder durch Kochen von Catechin mit Sodalösung.

Verwendung. Catechu, u. zw. vorwiegend Gambir, findet im Baumwolldruck (s. Druckerei) Anwendung zur Erzeugung von echten braunen, oliven, grauen und schwarzen Tönen. Träger dieser Färbungen ist das Catechin, das, an sich farblos, leicht durch Oxydation in gefärbte Produkte übergeht. Als Oxydationsmittel dienen in der Regel Kaliumbichromat und Kupfersalze neben dem Luftsauerstoff. Auf der Faser entstehen dann Chrom- und Kupferlacke. In der Seidenfärberei (s. Färberei) benutzt man Catechu in erheblichen Mengen zum Beschweren und — in Verbindung mit Eisen- und Zinnsalzen sowie Blauholz — zur Erzeugung von Schwarz. Gambir hat zu entbasteter und zinnbeschwerter Seide größere Verwandtschaft als Gallen-, Sumach- und Dividiviextrakt (P. HEERMANN, *Färb. Ztg.* **19**, 4 [1908]). Für die Verwendung in der Textilindustrie dient auch Catechupräparat (präparierter Catechu), das aus Gambircatechu und kleinen Mengen von Kaliumbichromat gewonnen wird. Treibriemenadhäsionsfetten wird zur Erhaltung des Leders etwas Catechu zugesetzt. Medizinisch findet Catechu seiner adstringierenden Eigenschaften wegen geringfügige Verwendung teils innerlich, teils äußerlich zu Mundwässern, Streupulvern u. s. w.

Gambir wird in außerordentlichen Massen in Ost- und Südasien zum Betelkauen benutzt. Es wird mit etwas Arecanuß und Tabak in mit Kalk bestrichene Blätter von Piper Betle L. eingeschlagen und gekaut.

Literatur: K. FREUDENBERG, Die Chemie der natürlichen Gerbstoffe. Berlin 1920. — H. GNAMM, Die Gerbstoffe und Gerbmittel. Stuttgart 1925. — A. G. PERKIN und A. G. EVEREST, The natural organic colouring matters. London 1918. — R. LEPETIT, Bollet. Industria delle Pelli 4, 59 [1926]. — O. GERNGROSS, *Ztschr. angew. Chem.* 41, 226, 254 [1928]. *G. Cohn.*

Catgut sind aus Schafsdärmen hergestellte Fäden, welche zum Nähen von Wunden dienen und beim Abheilen der letzteren vom Körper völlig resorbiert werden. Die Därme müssen von gesunden Tieren stammen, in frischem Zustande verarbeitet, sorgfältig vor Verletzungen geschützt und von Fett- und Fleischteilen befreit werden. Sie werden dann der Länge nach in zwei schmale Bänder gespalten. Diese werden durch Drillieren in Fadenform gebracht. Die Fäden werden schließlich in gespanntem Zustande bei mäßiger Temperatur getrocknet, mit Schmirgel abgeschliffen und mit Carbolsäure oder Sublimat sterilisiert. *G. Cohn.*

Cedernöl ist das flüchtige Öl des Cedernholzes (s. Riechstoffe).

Cellarius-Turills sind für Kühlung eingerichtete Steinzeugabsorptionsgefäße für Gase, namentlich Salzsäure und Salpetersäure, denen CELLARIUS (*D. R. P.* 106 023; *Ztschr. angew. Chem.* **1908**, 104) eine besonders günstige Ausführungsform gegeben hat. Die Kühlung ist nämlich für den Absorptionsprozeß sehr wichtig, da die hierbei entstehende Reaktionswärme die Aufnahme der Gase durch die Flüssigkeit erschwert und somit die Gewinnung *konz.* Säure verhindert. Es gibt 2 Arten der CELLARIUS-Turills: die eine dient zur Abkühlung vor der Absorption, die andere zur Abkühlung während ihrer. Beiden Ausführungen gemeinsam ist die langgestreckte zylindrische Form mit gewölbtem Boden und geschlossenen Stirnwänden. Man kann sie mit den beiden Hälften eines in der Längsachse horizontal geteilten Flammrohrkessels vergleichen, dessen Schnittflächen verschlossen sind. Die zur Absorption dienende Ausführung entspricht der oberen Hälfte, d. h. die Schnittfläche bildet

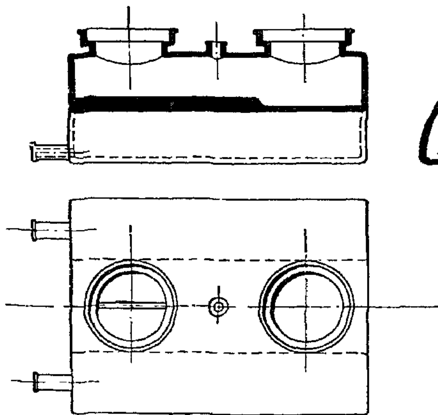


Abb. 26.

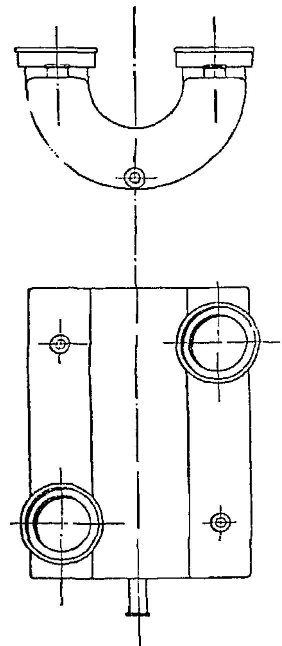


Abb. 27.

zusammen mit der Flammrohrhälfte den Boden, die Kesselwandung mit den Stirnwänden die Decke und die Seitenwände. Die allein für die Kühlung bestimmte Ausführung entspricht der unteren Hälfte, d. h. die Kesselwandung bildet den Boden und zusammen mit den Stirnwänden die Seitenwände und die Flammrohrhälfte mit der Schnittfläche die Decke. Die Gasrohrstutzen sind auf der Decke möglichst weit entfernt voneinander angebracht, die Flüssigkeitsstutzen auf der Stirnseite dicht am Boden. Die Kühlung wird durch Versenkung der Gefäße in Wasser bis zu den Gasstutzen bewirkt. Bei den zur Absorption dienenden CELLARIUS-Turills (Abb. 26) wird die Flüssigkeit durch den einen Stutzen zugeführt, steigt bis zur Höhe des nach innen gewölbten Bodens auf der einen Hälfte empor, fließt an der den Stutzen

abgewendeten Seite in dünnem Bande auf die andere Hälfte über, sinkt dann nach unten und verläßt das Gefäß durch den zweiten Stutzen. Die Gase kommen also mit einer sich ständig erneuernden Flüssigkeitsoberfläche in Berührung und werden sowohl für sich wie durch die ständig gekühlte Flüssigkeit auf niedriger Temperatur erhalten. Bei der kleinsten Ausführung der CELLARIUS-Turills kommen etwa 70 *l* Inhalt mit 1 m^2 Kühlfläche in Berührung, bei der größten etwa 520 *l* mit 3,2 m^2. Bei guter Wasserkühlung kann man direkt Salzsäure von 24° *Bé* herstellen und die Ausbeute im Jahresdurchschnitt auf 186% steigern (berechnet auf 20° *Bé*). Bei der Ausführungsart der CELLARIUS-Turills zur Gaskühlung (Abb. 27), wie sie sowohl für die Salzsäuredarstellung wie für die Salpetersäuregewinnung angewendet wird, also bei der umgekehrten Anordnung, bleibt das Gefäß leer, und die sich etwa abscheidende Flüssigkeit wird durch den Bodenstutzen abgeführt. Legt man besonderen Wert auf eisenfreie Säuren, so führt man die Turills in weißem, weißglasiertem Steinzeug aus, wie es namentlich bei der Herstellung synthetischer Salzsäure verwendet wird. Die CELLARIUS-Turills haben sich infolge ihrer vorzüglichen Absorptionswirkung und gedrungenen Bauart gut eingeführt und sind daher auch von verschiedenen Seiten abgeändert worden, so von UEBEL in den UEBEL-Turills und von TH. MEYER in den MEYER-Absorbern (MEYER, *Ztschr. angew. Chem.* **1913**, I, 97). Herstellerin: DEUTSCHE TON- UND STEINZEUGWERKE A.-G., Charlottenburg.

Rabe.

Cellit (*I. G.*) ist der Name, unter welchem die sekundäre Acetylcellulose durch *Bayer* im Jahre 1906 auf den Markt gebracht wurde. Er bildet die erste im großen dargestellte und technisch verwendete acetonlösliche Acetylcellulose und erschloß diejenigen Anwendungsgebiete, für welche man seit Jahren die primäre (chloroformlösliche) Acetylcellulose vergeblich zu verarbeiten versucht hatte (s. auch Bd. **I**, 126ff.). Es entstehen je nach der Herstellungsweise verschiedene Cellitsorten, darunter der in heißem, verdünnten Alkohol lösliche Protocellit, die in verdünnter Essigsäure lösliche Sericose und andere Acetylierungs- bzw. Hydrolysierungsstufen. Die typische Handelsmarke ist jedoch „Cellit L", dessen wichtigste Eigenschaft seine leichte Löslichkeit in reinem, wasserfreien Aceton ist. Er löst sich ebenfalls leicht in Methylacetat, Ameisensäureester und Essigäther. Die Löslichkeit in letzterem Lösungsmittel wird erhöht durch Zusatz geringer Mengen Alkohol, ebenso die Löslichkeit in Chloroform. In Acetylentetrachlorid, Methylenchlorid, Äthylenchlorid ist Cellit L in der Kälte unlöslich, geht aber spielend in Lösung bei Zusatz größerer Mengen Alkohol. Sein typisches Lösungsmittel ist zweifellos die Mischung von Alkohol-Benzol, in welcher Cellit bei gewöhnlicher Temperatur absolut unlöslich ist, während er beim Erwärmen auf 50—60° spielend und vollkommen in Lösung geht (EICHENGRÜN, *D. R. P.* 254 784). Dieses auffallende Verhalten gegenüber Mischungen von Fällungsmitteln ist für die Feststellung des richtigen Grades der Acetylierung und der Hydrolysierung ausschlaggebend. Acetylcellulosen, welche diese Löslichkeit in heißem Alkohol-Benzol nicht zeigen, besitzen ausnahmslos ungünstigere Eigenschaften bei der Weiterverarbeitung, insbesondere eine geringere Stabilität.

Cellit bildet ein voluminöses, leichtes, weißes, grobkörniges Pulver, welches nur eine sehr geringe Brennbarkeit besitzt und bei der Berührung mit einer Flamme schmilzt. Er beginnt bei etwa 195° sich zu zersetzen, bleibt aber unterhalb dieser Temperatur sowohl in Form des Pulvers wie in Form der beim Verdunsten seiner Lösungen entstehenden glasklaren Folien bei Erwärmung unverändert. Diese Folien besitzen an sich, im Gegensatz zu den aus dem primären Cellulose-Triacetat erhaltenen Schichten, große mechanische Festigkeit und Zähigkeit, welche Eigenschaften noch durch Zusatz von Plastifizierungsmitteln (Bd. **I**, 132), mit welchen sich Cellit ebenso zu starren Lösungen verbindet wie die Nitrocellulose (während Cellulose-Triacetat hierzu nicht oder in nur ungenügendem Maße imstande ist), erhöht werden.

Cellit war das Ausgangsprodukt für alle Industriezweige, für welche die Acetylcellulose in den letzten beiden Dezennien Bedeutung erlangt hat. So wurden aus dem Cellit hergestellt: der schwer brennbare Kinematographenfilm (Cellitfilm *Bayer*), das flammsichere Celluloid (Cellon, s. u. und Bd. I, 138), die Acetatlacke (Cellon-Lacke), insbesondere Flugzeug-, Imprägnier- und Isolierlacke, Tauch- und Spritzlacke. Ferner die Baykofäden, die Acetatseide, die Acetat-Spritzgußmasse „Lonarit" und die Preßmasse Trolit (Bd. I, 139). *A. Eichengrün.*

Cellit- und Celliton-Farbstoffe (*I. G.*) sind Farbstoffe für Acetatseide. Vgl. Cibacetfarbstoffe.

Hierhin gehören: Cellit-azol B, ORB, R, RB, SR, ST, -blau AR, braun G, -echtblau A, -echtgelb GGN, R, -echtorange G, -echtrot B, BB, -echtrubin B, -echtviolett ER, 4 R, -violett RR; Celliton-blau, extra Teig, -echtblau B Teig, BB Teig, -echtblaugrün B Teig, -echtgelb G Teig, R Teig, RR Teig, -echtrosa B Teig, F, 3 B Teig; -echtrotviolett R Teig, -echtviolett B Teig, -gelb 3 G Teig, 6 G Teig, -orange GR Teig, R, R Teig, -rosa R Teig, -rot R Teig. *Ristenpart.*

Celloidin ist ein höchst *konz.* Kollodium, erhalten durch Abdestillieren des Äthers aus gewöhnlichem Kollodium. Es kommt in durchscheinenden, gelatineartigen Tafeln in den Handel, löst sich leicht in Alkohol-Äther, brennt angezündet mit ruhiger Flamme ab. Celloidin enthält 20% trockene Kollodiumwolle. Es dient zur Selbstdarstellung von Kollodium, für photographische Zwecke, als Einbettungsmittel bei histologischen Untersuchungen, zum luftdichten Abschluß kleinerer Wunden u. s. w. *G. Cohn.*

Cellon (RHEINISCH-WESTFÄLISCHE SPRENGSTOFF-A.-G., Köln) s. Bd I, 138.

Cellon-Lacke (CELLON-WERKE, Charlottenburg) sind Lacke aus acetonlöslicher Acetylcellulose. Ihrer Herstellung liegt die Beobachtung von EICHENGRÜN (*D. R. P.* 295 764) zu grunde, daß die acetonlöslichen Acetylcellulosen in einem Gemisch von Alkohol und Benzol, in welchem sie nur in der Wärme löslich, in der Kälte aber vollkommen unlöslich sind, sich auch in der Kälte spielend aufzulösen imstande sind, wenn man gleichzeitig Kaltlösungsmittel, wie Aceton, Essigäther Methylacetat u. s. w. anwendet. Lacke, welche mit derartigen Gemischen aus Lösungsmitteln und Nichtlösungsmitteln hergestellt sind, besitzen eine auffallend gleichmäßige Verdunstung, deren Geschwindigkeit gegenüber derjenigen der einzelnen Komponenten wesentlich erniedrigt ist, und gleichzeitig eine höhere Viscosität als diejenige der Acetatlösungen in einzelnen Kaltlösungsmitteln, so daß sie sich zur Erzeugung von gleichmäßigen, nicht einsinkenden Lacküberzügen auf Geweben, Papieren und porösen Materialien aller Art besonders eignen. Vgl. auch Acetatlacke, Bd. I, 132.

Cellon-Lacke werden hauptsächlich als Isolierlacke und Industrielacke für die verschiedenartigsten Spezialgebiete, ferner für die Tragflächen der Flugzeuge und die Außenhüllen der lenkbaren Luftschiffe benutzt. *A. Eichengrün.*

Cellophane s. Cellulosehydratfolien, S. 157.

Celluloid ist die von HYATT eingeführte Warenbezeichnung für eine aus Nitrocellulose und Campher hergestellte plastische Masse.

Historisches. ALEXANDER PARKES in Birmingham hat 1865 (*E. P.* 1313) die Beobachtung gemacht, daß die von SCHÖNBEIN entdeckte nitrierte Cellulose äußerst günstige Eigenschaften für Herstellung von Horn-, Kautschuk- und Guttaperchaimitationen bietet. Er verwendete bereits Gemische von Nitrocellulose, Campher und Alkohol, die er durch Hinzufügen von Ölen und anderen Mitteln noch weiter zu beeinflussen bestrebt war. Er gründete eine Fabrik zur Erzeugung von Stoffen aus seinem Parkesit genannten Material, mußte jedoch infolge mangelnder Mittel den Betrieb 1867 wieder einstellen. Im *E. P.* 3102 vom 26. Oktober 1869 (*A. P.* 97454) beschreibt DANIEL W. SPILL sein berühmtes Rezept, Nitrocellulose mit einer Lösung von Campher in Äthylalkohol zu gelatinieren und die biegsame Masse zwischen Rollen zu kneten (vgl. *Kunststoffe* **1914**, 277). JOHN WESLEY HYATT in Albany, der mit Versuchen beschäftigt war, aus Kollodium einen Ersatzstoff für Elfenbeinbillardbälle herzustellen, kam im gleichen Jahre und unabhängig auf den Gedanken, feuchte Nitrocellulose auf mechanischem Wege mit geeigneten Lösungsmitteln zu vermischen, die Feuchtigkeit dann durch Löschpapier unter Druck zu absorbieren und schließlich die Masse der Einwirkung von Druck und Wärme zu unterwerfen (*Kunststoffe* **1914**, 276). Zusammen mit seinem Bruder J. S. HYATT beobachtete er bei diesen Versuchen

die schwach lösende Wirkung des gefällten Camphers auf breiförmige nitrierte Cellulose. HYATT gebührt das Verdienst, geeignete Methoden zur fabrikatorischen Herstellung von Celluloid gefunden und diese Industrie durch eine Reihe von Widerwärtigkeiten hindurch zum Siege geführt zu haben. Die Brüder gründeten zuerst die ALBANY BILLARD BALL CO. in Albany, aus der die CELLULOID-MANUFACTURING COMPANY in Newark hervorging, der erst nach beinahe einem Jahrzehnt Gründungen in Deutschland, England, Frankreich (1878 FRENCH CELLULOID CO.) folgten In Deutschland, das heute an der Spitze der Celluloid erzeugenden und verarbeitenden Länder steht, wurde die Herstellung von Celluloid zuerst von dem Besitzer der RHEINISCHEN GUMMIFABRIK in Mannheim, BENSINGER, aufgenommen (von vorübergehenden oder seit langem wieder verschwundenen Gründungen abgesehen). Dieses Unternehmen hat sich zu einem Riesenbetrieb mit etwa 5000 Arbeitern entwickelt. Andere Gründungen wie die DEUTSCHE CELLULOIDFABRIK A.-G., Leipzig-Eilenburg, CELLULOIDFABRIK SPEYER, KURMEYER & SCHERER, Speier a. Rh., folgten in kurzen Zwischenräumen.

Eigenschaften. Celluloid stellt ein Gemisch bzw. eine feste Lösung von Campher und Nitrocellulose dar, worin als die weichmachende und schmelzende Komponente der Campher betrachtet werden kann; je mehr Campher es enthält, desto leichter erweicht Celluloid, bei desto niedrigerer Temperatur wird es geschmeidig; je mehr Nitrocellulose vorhanden ist, umso elastischer ist es, umso härter und widerstandsfähiger ist seine Oberfläche und sein Gefüge. Eigentümlich ist es, daß nicht jede Nitrocellulose mit Campher ein geschmeidiges Produkt liefert; nur diejenigen Nitrocellulosen, die sich in wasserfreiem Alkohol lösen, liefern Produkte, die zur Celluloidfabrikation verwendbar sind. Eigentümlich ist ferner, daß von dem mit Nitrocellulose vereinigten Campher nur ein Teil, u. zw. der dem jeweiligen chemischen Aufbau der Nitrocellulose entsprechende Teil, durch Erwärmen aus dem Celluloid auszutreiben ist; ein Prozentsatz von ungefähr 10—15% bleibt zurück und läßt sich nur schwer, d. h. durch Verseifen, Extraktion u. s. w., davon trennen. Gewöhnlich wird eine Mischung von 30—40 Tl. Campher auf 100 Tl. Nitrocellulose von 10—11,5% Stickstoffgehalt verwendet und als Celluloid auf den Markt gebracht.

Diese Mischung stellt ungefärbt eine hornfarbige bis gelblichgraue, in reinem Zustande glashelle, in unreiner Form trübe Masse von hoher Elastizität dar, die jedoch bei tiefen Temperaturen wahrscheinlich infolge Gefrierens oder Auskrystallisierens des Camphers spröde und brüchig, bei Temperaturen über 80° je nach dem Camphergehalt weich bis direkt lappig wird. In erwärmtem Zustande nimmt Celluloid jede ihm vorgeschriebene Form an, die es beim Erkalten beibehält; es läßt sich auf ein Vielfaches ausdehnen, prägen, blasen und zusammenschweißen. In der Härte ähnlich dem Eschenholz, läßt es sich bohren, schneiden, fräsen, sägen und sich mit Hilfe von Lösungsmitteln aus Stücken willkürlich zusammenleimen, zeigt beim starken Reiben Camphergeruch und wird dabei kräftig elektrisch, wie auch bei starkem Pressen oder beim Überblasen von Luft; es ist ein schlechter Leiter der Elektrizität und wird daher häufig zu Isolationszwecken benutzt.

Da es zu einem bedeutenden Teil aus Tetranitrocellulose besteht, so ist es wie diese unlöslich in kaltem oder heißem Wasser, nimmt jedoch bis zu 7% Feuchtigkeit auf und verändert sich daher beim Feuchtigkeitswechsel, ist löslich in absolutem Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Butylalkohol sowie im Gemisch dieser Alkohole mit den entsprechenden Äthern, nicht löslich jedoch im Äther allein. Ferner ist es leicht löslich in Ketonen, Estern, Aldehyden, organischen Säuren, wie Essig- und Ameisensäure, in *konz.* unorganischen Säuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure und verflüssigtem Chlorwasserstoff unter mehr oder minder rascher Zerstörung, während es verdünnten Säuren lange widersteht (wie seine Verwendung zu Akkumulatorenkästen beweist; jedoch auch hier wird es durch die ständige Wirkung der Schwefelsäure allmählich verseift, gibt seine Salpetersäure an die Bleielektroden ab und führt zu ihrer allmählichen Zerstörung). Gegen Alkalien ist es noch weniger beständig, wie dies ja von einem Estergemisch nicht anders zu erwarten ist. Schon durch schwache alkalische Körper, wie Ammoniak und Pyridin, wird es vollkommen im Gefüge umgeändert, wird spröde, gelb, undurchsichtig; durch warme wässerige Natronlauge wird es rasch verseift, wobei Campher zum Teil in Lösung bleibt, zum Teil übersublimiert.

Wie jeder Ester, so hat die in dem Celluloid enthaltene Nitrocellulose das Bestreben, sich zu verseifen, d. h. in die Bestandteile Alkohol und Säure zu zerfallen, in unserem Fall in Cellulose und Salpetersäure, und so ist auch Celluloid ständig in einem Zustand der Abspaltung von Salpetersäure bzw. Stickoxyd begriffen, ein Vorgang, der bei gewöhnlicher Temperatur äußerst langsam verläuft, dagegen rasch beim Erhitzen eintritt (s. Verpuffungsprobe S. 140). Es ist daher ein unstabiler Körper, dessen inneres Gleichgewicht durch Zugabe von ganz schwachen Basen, wie Harnstoff, Diphenylamin, Zinkweiß, Magnesit wesentlich gefestigt wird, dessen Zersetzung jedoch besonders durch die geringste Menge von anorganischen Säuren oder von oxydablen Stoffen, wie Eisen-, Mangan-, Kupfersalzen, Terpentinöl, aber auch durch Licht- oder Wärmestrahlen so wesentlich gefördert wird, daß in relativ kurzer Zeit zunächst Bildung von Stickoxyden und Salpetersäure an der Oberfläche und schließlich Selbstentzündung stattfinden kann, besonders wenn große Quantitäten von unreinem Stoff, wie Abfälle der Celluloidwarenfabrikation, zusammengehäuft liegen, so daß die bei der Reaktion entstehende Wärme nicht abgeleitet wird. Transparentes, richtiger durchsichtiges Material ist dieser Gefahr am meisten ausgesetzt; weißes oder farbiges undurchsichtiges Material, das gewöhnlich mit den bereits genannten Oxyden oder Carbonaten versetzt ist, besitzt aus erwähnten Gründen eine nicht geringe Stabilität und bietet große Sicherheit gegen Selbstentzündung. Ist die Entzündung von Celluloid eingetreten, so erfolgt je nach dem Prozentsatz an Campher das Verbrennen langsamer oder schneller, niemals mit der Vehemenz des rauchlosen Pulvers, aber doch unter Entwicklung starken Luftdrucks.

In geschlossenen Räumen, wie z. B. bei Bränden in großen Rohcelluloidlagern, werden durch den Gasdruck sofort sämtliche Fensterscheiben zertrümmert, Arbeiter in der Nähe von Türen sind auf den Boden geworfen oder hinausgeschleudert worden; derartige Räume werden daher zur raschen Ableitung des Gasdrucks mit möglichst vielen Öffnungen zu versehen sein. Die Schnelligkeit der Verbrennung ergibt sich aus der Tatsache, daß bei einem großen Brande innerhalb 10′ etwa 30 000 *kg* Celluloid in Flammen aufgingen. In einem solchen Fall entstehen eigentümliche Fernwirkungen, sog. Stichflammen des Feuers, die es geraten erscheinen lassen, der Fensterseite von Gebäuden immer starke Brandmauern gegenüberzustellen oder bei zugekehrten Fensterseiten große Abstände zwischen ihnen einzuhalten. Bewährt haben sich deshalb ummantelte oder umrabitzte Eisenkonstruktionen, Eisenbeton- und Ziegelbauten; nicht zu empfehlen sind infolge der örtlichen gewaltigen Überhitzung, die im erwähnten Fall bis zum Schmelzen von eisernen Trägern ging, reine Eisenkonstruktionen, die sich unter allen Umständen verbiegen. Über Räumen, in denen Celluloid in größeren Quantitäten lagert, wie bei Rohcelluloidfabriken, ist daher auch das Anlegen weiterer Arbeitsräume mit Recht zu verbieten. Bei der Warenfabrikation, die mit kleineren Quantitäten arbeitet, ist Sicherung durch Anlage mehrerer Treppen und Galerien notwendig. Ob sog. Sprinkleranlagen, d. s. selbsttätig wirkende Regenapparate, bei großen Celluloidquantitäten sich bewähren, erscheint zweifelhaft, da bei einmal eingetretenem Brande gewöhnlich das gesamte Celluloid viel rascher entflammt als die Sprinkler in Tätigkeit kommen; im übrigen findet dann eine Zersetzung auch noch unter Wasser statt, die sicherlich das Material zerstört, wenngleich allerdings vielleicht das Gebäude verschont bleibt. Bei der Warenfabrikation ist die Anlegung dieser Regenapparate jedoch sehr zu empfehlen.

Die Gase, die beim Verbrennen des Celluloids entstehen, sind natürlich je nach den Verhältnissen verschieden. Sie enthalten Cyanverbindungen nebst großen Mengen von Stickoxyden und Kohlenoxyd, immer aber sind sie äußerst giftig und wie die bei der Nitrierung infolge Zersetzung gelegentlich auftretenden roten Dämpfe umso heimtückischer, als das Übelbefinden erst nach mehreren Stunden und Tagen auftritt, dann jedoch schwere Lungenblutungen und Herzaffektionen mit Blutpfropfenbildung hervorruft und rasch zum Tode führt, in den leichteren Fällen jedoch jahrelanges Siechtum nach sich zieht.

Zur Beleuchtung der Arbeitsräume kann daher nur elektrisches Licht, am besten Birnen- oder MOORE-Licht, empfohlen werden.

Das Gefüge des durchsichtigen Celluloids zeigt unter dem Ultramikroskop ein sehr eigentümliches Bild. Strähnen laufen neben Strähnen her, immer wieder durchsetzt mit Knoten und ringförmigen Gebilden, so daß das Bild am meisten Ähnlichkeit besitzt mit einem Muskel, in dem Trichinen sich eingekapselt haben. Nebenbei beobachtet man, welche Menge an Unreinheiten, Fädchen, Kohle- und Metallstückchen und an organischen Geweben solch glasklares Material enthält, so daß den Celluloid-

fabriken eine immer noch größere Peinlichkeit bei der Schaffung staubfreier Räume, der Reinigung der Cellulose und der nachherigen Waschung der Nitrocellulose, bei der Filtration von Campher und fertigen Produkten zu empfehlen ist.

Nach dem Gesagten kann uns das Celluloid keine Gegenstände von langer Lebensdauer liefern und muß deshalb zur Verarbeitung auf wertvolle Erzeugnisse ungeeignet erscheinen; es ist kein ernsthafter Konkurrent für Horn, Elfenbein, Holz, Steine oder Metalle, sobald künstlerische Arbeit sich darin betätigen will; es ist nur ein Produkt für den Alltagsgebrauch, für die tausend kleinen Bedürfnisse des modernen Menschen, aber hierin nimmt es eine von Tag zu Tag wichtiger werdende Stellung ein.

Die technische Herstellung des Celluloids.

Schon bei der Erörterung der Eigenschaften des Celluloids ist wiederholt auf die Gefahren hingewiesen worden, mit denen die Massenfabrikation dieses Artikels verbunden ist. Ebenso ist hervorgehoben worden, wie durch unwesentlich erscheinende Verunreinigungen die Haltbarkeit der Erzeugnisse in hohem Grade beinträchtigt werden kann. Beide Momente sind für eine sachgemäße Fabrikation von gleicher Wichtigkeit und rechtfertigen es, wenn vor der Erörterung der Arbeitsverfahren kurz auf die Anlage der Fabrik und Prüfung der Rohmaterialien eingegangen wird.

Anlage der Fabrik.

Die Lage in der Nähe von günstigen Verkehrswegen, von Eisenbahnen oder einem Schiffahrtskanal ist sehr zu empfehlen, da erhebliche Mengen von Materialien schon bei mittlerer Fabrikation zu befördern sind. Eine Rohcelluloidfabrik, die z. B. täglich etwa 6000 *kg* fertige Ware verschickt, erhält durchschnittlich pro Tag bis zu 12 Lowrys à 15000 *kg* teils Rohmaterial, teils Material zu Bauzwecken oder Maschinenteile. Von erheblicher Bedeutung sind billige Bodenpreise, da infolge der hohen Feuersgefahr sich nur die Anlage von einstöckigen Gebäuden mit nicht zu geringem Abstande von einander empfiehlt. Die Gebäude selbst sind, wie erwähnt, möglichst feuersicher zu erstellen und zur besseren Hilfe bei Bränden von einem Ring von Hydranten zu umgeben, der gestattet, die jeweils zum Schutze der Nebengebäude erforderlichen großen Wassermengen zu entnehmen. Der Verbrauch an Kohle für Kraft- und Heizzwecke ist beträchtlich; ein Werk von 6000 *kg* Produktion verbraucht pro Jahr etwa 50000 *t* einer Braunkohle von etwa 2500 *W.E.* Heizwert; der Kraftbedarf des genannten Werkes beträgt ungefähr 2000 *PS.* Der Antrieb der Anlagen ist am zweckmäßigsten als Einzelantrieb mittels Drehstrommotoren durchzuführen. Die Verwendung von Gleichstrom ist im Hinblick auf das gelegentliche Auftreten von Funken am Kommutator nicht zu empfehlen. Der Bedarf an Personal ist erheblich; im Durchschnitt ist 1 Mann auf je 10 *kg* hergestelltes Celluloid erforderlich. Die Arbeitsweise wird im Hinblick auf die schwer zu unterbrechenden Manipulationen des Bleichens, Nitrierens, Waschens und Trocknens mit 3maligem Schichtwechsel, also mit 8stündigen Tag- und Nachtschichten, durchgeführt.

Die zum Schutz der Arbeiter getroffenen gewerbepolizeilichen Verordnungen und Gesetze sind erst neueren Datums insofern, als sie speziell für Celluloidbetriebe bestimmt sind. Die Vorschriften zum Schutze gegen die Wirkung nitroser Gase und im Zusammenhange damit speziell für den Verkehr mit Salpetersäure (Reichsanzeiger vom 31. Juli 1899 und 19. Juni 1903) sind für alle Salpetersäure verarbeitenden Industriezweige die gleichen.

Prüfung der Rohstoffe.

a) Wasser. Nach den an Celluloid vor allem zu stellenden Forderungen hinsichtlich der Stabilität und Reinheit ist für die Anlage einer Rohcelluloidfabrik absolute Bedingung das Vorhandensein genügender Mengen reinen, besonders eisenfreien Wassers. Es ist dabei ungefähr auf 1 *kg* (natürlich nicht aus Abfällen)

fertiggestelltes Celluloid 1 m^3 Wasser zu rechnen; selbstverständlich lassen sich, namentlich bei der Waschung, durch Anwendung des Gegenstromprinzips beträchtliche Ersparnisse erzielen. Flußwasser wird am besten zuerst mit geringen Mengen Alaun versetzt und durch Kiesfilter vorfiltriert, dann durch Feinfilter vollkommen klar gereinigt. Bei Verwendung eisenhaltiger Grundwässer ist zuerst durch starke Lüftung oder durch Chlorkalkzugabe Oxydation des Eisenoxyduls durchzuführen und dann durch Alaun nachzuklären. Die Abwässer sind meistens sauer und in diesem Fall in Bassins, die wechselweise beschickt und geleert werden können, mit Kalkmilch oder feinzerteiltem kohlensauren Kalk beispielsweise aus dem KREBIZSCH-Verfahren (s. Seife) zu entsäuern und zugleich zu klären. Der daraus gewonnene Schlamm wird gerne von der Landwirtschaft gekauft, da er neben dem hauptsächlich vorhandenen Gips nennenswerte Mengen an Kalksalpeter enthält.

b) Cellulose. Die für die Celluloidfabrikation zu verwendende Cellulose muß, um sich gleichmäßig zu nitrieren, vollkommen fett- und ölfrei sein. Sie darf mineralische Bestandteile, speziell Silicate und Metalloxyde, nur bis maximal 0,2% enthalten. Sie soll weder durch Herkunft noch durch Behandlung von der Zusammensetzung der reinen Cellulose merklich abweichen und daher weder Oxy- noch Hydrocellulosen noch Pentosen und Dextrinosen in erheblicheren Mengen enthalten. Die reinste natürliche Cellulose, die auch von ihren geringen Verunreinigungen leicht befreit werden kann, ist die Baumwolle, und sie ist auch der Rohstoff für die Celluloidfabrikation geblieben. Einige wenige Fabriken bleichen ihre Baumwolle in Flocken selber nach dem bei Baumwolle, Bd. II, 135, beschriebenen Verfahren und verwenden sie nach dem Trocknen direkt zum Nitrieren. Die Mehrzahl bezieht jedoch Baumwollcellulose in Form von Papier (Seidenpapier), das von Papierfabriken aus baumwollenen Abfällen, Lumpen u. s. w. für diese Zwecke besonders hergestellt, wohl auch, jedoch zum Schaden seiner Verwender, mit Holzcellulose gemischt wird. Man untersucht sie

1. auf Feuchtigkeit am einfachsten, indem man 20 *g* abwiegt und das darin enthaltene Wasser mit Hilfe von Petroleum aus einer Kupferretorte in ein graduiertes Gefäß destilliert;
2. auf Fett durch Extraktion im Soxhlet mit Äther, Benzol oder Chloroform oder kurz durch Einwerfen in Wasser, in welchem gut entfettete Baumwolle sofort untersinkt, während fetthaltige oben schwimmt;
3. auf Asche durch Verbrennen im gewogenen Tiegel;
4. auf lösliche freie Säuren durch Extraktion mit Wasser im Soxhlet;
5. auf den Bleichungsgrad nach der SCHWALBEschen Methode (s. Papier).

c) Salpeter- bzw. Nitriersäure. Meistens wird das Salpeter-Schwefelsäure-Gemisch von Schwefelsäurefabriken bezogen; nur einige Celluloidfabriken, die ihre Abfallsäure aufarbeiten, stellen sich Salpetersäure aus dieser und zugegebenem Salpeter mittels Schwefelsäure selber her; als Apparate kommen hierfür der VALENTINER- oder ÜBELsche in Verwendung (s. Salpetersäure). Die Salpetersäure soll höchstkonzentriert und frei von Chlor sein und nicht über 0,5% Stickoxyde enthalten. Die *konz.* Schwefelsäure soll frei sein von milchigen Trübungen sowie von Metallsalzen, z. B. Bleisulfat und Arsenverbindungen. Gewöhnlich wird das Gemisch beider Säuren (Mischsäure oder Nitriersäure) von den Celluloidfabriken in eisernen Bassinwagen bezogen. Man untersucht die Säure

1. auf Chlor durch Zugeben von Silbernitrat nach Verdünnung auf das 10fache Volumen; es darf nur schwache Opalescenz auftreten;
2. auf Untersalpetersäure mit Permanganatlösung;
3. auf den Gehalt an Salpetersäure entweder mittels des LUNGEschen Nitrometers oder durch Abrauchen;
4. auf Schwefelsäure durch Fällung als Barium- oder Bleisulfat oder durch Titration des Gemisches und Abzug der vorher bestimmten Salpetersäuremenge.

d) Alkohol. Als Lösungsmittel wird allgemein in der Celluloidfabrikation der Äthylalkohol gebraucht. Der Methylalkohol übertrifft den Äthylalkohol hinsichtlich Lösungsvermögen, jedoch ist sein Preis doppelt so hoch und seine Verwendung infolge gewisser, durch nicht gute Ventilation gelegentlich hervorgerufener Vergiftungs-

erscheinungen bedenklich, während die Dämpfe des Äthylalkohols auch bei Arbeitern mit vieljähriger Tätigkeit, z. B. an den Walzen, keinerlei gesundheitliche Schädigungen hervorgerufen haben. Soweit Alkohol für die Fabrikation von zart gefärbtem oder farblosem Material verwendet wird, soll er frei sein von den gewöhnlichen Vergällungsmitteln, wie Pyridinbasen, Holzgeist, Rücklaufaceton; er wird denaturiert mit Benzol, Campher, Aceton, Amylalkohol und in einer Stärke von 92—96% verwendet. Säuren oder Alkalien, Fette oder Öle darf der Alkohol unter keinen Umständen enthalten. Man untersucht den Alkohol

1. auf Reinheit von organischen oder anorganischen Beimengungen durch Abdampfen auf dem Wasserbade;

2. auf den Siedepunkt, indem man eine größere Menge mit Hilfe von Chlorcalcium oder Ätzkalk entwässert und dann durch fraktionierte Destillation die verschiedenen siedenden Anteile bestimmt;

3. auf Basen, indem man zuerst mit Wasser verdünnt, dann unter Zugabe von Indicator mit Säure titriert;

4. auf Säuren, indem man mit Basen den verdünnten Alkohol, der den Indicator enthält, titriert.

Die in Deutschland für die Celluloidfabrikation jährlich verbrauchten Mengen betragen 12000—15000 *t*.

e) Campher. Es steht natürlicher und künstlicher Campher, beide gleichwertig, zur Verfügung, über deren Gewinnung das Nähere unter Campher (Bd. III, 60) angegeben ist. Der Campher ist schon infolge seiner physikalischen Eigenschaften zum Zusatzmittel für die zwar zähe und elastische, jedoch schwer zu erweichende und explosionsartig verbrennende Kollodiumwolle wie geschaffen. Er erhöht, wie schon erwähnt, die Weichheit und Geschmeidigkeit im Verhältnis seines Zusatzes, ermöglicht ein Formen des Materials bereits bei Temperaturen unter 100°, setzt die Verbrennungsgeschwindigkeit beträchtlich herunter und macht es schon in 90%igem Alkohol löslich.

Bei der Untersuchung des Naturcamphers ist besonders auf möglichste Abwesenheit von Campheröl zu achten, das den Schmelzpunkt, der bei 175° liegt, herunterdrückt und bei größerem Gehalt an die Oberfläche des Celluloids tritt. Der künstliche Campher soll einen möglichst hohen Camphergehalt besitzen und daher Verbindungen, die von seiner Entstehung herrühren, nicht in namhafter Menge enthalten; zwar schädigen Camphen und Borneol die Eigenschaften des Celluloids nicht direkt, aber sie wirken als inerte, die Festigkeit herabsetzende Füllkörper. Chlor, sei es als Bornylchlorid oder als Kernchlor vorhanden, wirkt stets sehr schädlich, die Stabilität des Celluloids herunterdrückend, und sollte nicht über einige Hundertstel Prozente hinaus geduldet werden, desgleichen Chrom- oder Salpetersäureverbindungen des Camphers. Eine Unterscheidung des künstlichen Camphers vom natürlichen, vollkommene Reinheit vorausgesetzt, ist nur mittels des Polarisationsapparats schnell durchzuführen, da natürlicher Campher, in Alkohol gelöst, Rechtsdrehung zeigt, künstliches Produkt dagegen inaktiv ist.

Guter Campher wirkt in keiner Weise auf Nitrocellulose zersetzend ein, da er gegen chemische und physikalische Einflüsse sehr beständig ist. Anders dagegen seine Ersatzmittel (vgl. auch Camphersatzmittel, Bd. III, 83), die, ins Leben gerufen durch die einstigen hohen Preise für Campher, mehrere Jahre hindurch eine nicht unwesentliche Rolle spielten, nunmehr jedoch gegenstandslos geworden sind, weil man Campher auf künstlichem Wege genügend billig erzeugen kann. Sie sind entweder leicht geneigt, sich zu hydratisieren oder zu oxydieren oder Säuren abzuspalten, immer zum Nachteile der, wie ausgeführt, an sich schon empfindlichen Nitrocellulose, deren Zersetzung sie herbeiführen oder beschleunigen. Unter Camphersatzmitteln werden hierbei solche Stoffe verstanden, die zwar nicht die Eigenschaften des Camphers allgemein besitzen, aber wenigstens insofern ihm ähneln, als sie mit Nitrocellulose eine feste Lösung geben, die in der Wärme erweicht, plastisch wird und an Entzündlichkeit der Nitrocellulose nachsteht. Die Zahl derartiger Ersatzstoffe ist Legion, und eine ganz ungeheure Zahl organischer Verbindungen wurde hierfür vorgeschlagen. Äthylacetanilid (Mannol), p-Toluolsulfamid, Harnstoff und seine Derivate (Centralit, Bd. III, 163), Phosphorsäureester des Phenols und der Kresole wurden zur Herstellung billiger Celluloidsorten, besonders

in Amerika, benutzt, indem ein Teil des Camphers durch obige Verbindungen ersetzt wurde. Da der Verfasser aus eigenen Erfahrungen die Wertlosigkeit, ja Gefährlichkeit der gesamten Ersatzstoffe festgestellt hat, so sei nur in einer Aufzählung der in Betracht kommenden *D. R. P.* Erwähnung getan:

D. R. P.	56 946	betr.	Dinitrobenzol, Dinitrophenol mit Nitrokohlehydraten
„	80 776	„	Formanilid, Acetphenetidid u. s. w.
„	96 365	„	Nitroderivate von Linolein oder Ricinolein
„	102 962	„	Harzseife u. s. w.
„	115 681	„	Casein
„	117 542	„	Naphthalin
„	118 052	„	Naphtholacetate
„	119 636	„	Phenoxylessigsäure u. s. w.
„	122 166	„	Methylnaphthylketone
„	122 272	„	aromatische Sulfosäurederivate, wie z. B. Toluolsulfamid
„	127 816	„	Phthalsäureester u. s. w.
„	128 119	„	Oxanilsäureester aromatischer Basen
„	128 120, 140 164	„	Phenolester der Phosphorsäure (Thiophenolester)
„	128 956	„	Dichlorbenzol, Chlornaphthaline
„	132 371	„	Acetyldiphenylamin
„	139 589	„	Diphenylcarbonat
„	139 738	„	Acetodichlorhydrin, Ester der Sebacinsäure u. s. w.
„	138 733, 139 905	„	Casein und Caseinsalze
„	140 263	„	Säureester der Zuckerarten, wie z. B. Glucosediacetat
„	140 480	„	Phenylnaphthalin, Dinaphthylmethan
„	141 310	„	Dextrin
„	142 452	„	Gemischte Alkohol-Phenol-Ester der Phosphorsäure
„	140 855	„	Glucose, Lävulose
„	142 832	„	Phosphorsäureester chlorierter Phenole
,	142 971	„	Diphenylphosphorsäureäthylester
	144 648	„	Dinaphthylphosphorsäureanilid
	162 239	„	Acetylcellulose
	163 668	„	leicht schmelzbare Harze
„	168 497	„	Zucker- und Stärkearten, die mit Aldehyd behandelt wurden
D. R. P.	172 941	betr.	Isobornylacetat
„	172 966, 172 967	„	Benzylidenacetessigester
„	173 020, 176 474	„	Alkylacetverbindungen chlorierter Aniline
„	173 796	„	Einwirkungsprodukte von Phosphoroxychlorid auf Dichlorhydrin
„	174 259	„	Äthylidendiacetessigester
„	174 914	„	Cyclohexanon und Cyclohexanol
„	177 778	„	Harze und harzartige Körper
„	178 133, 191 454	„	Substitutionsprodukte des Harnstoffs
„	180 126	„	Amidine aus Alkyldiaminen
„	180 208	„	Methyl-benzoyltrichloranilid
„	185 808	„	Borneol und Isoborneol
„	188 822	„	Kondensationsprodukte des Formaldehyds mit Terpen
„	202 133, 222 319, 255 953	„	Algen, Wachs, Ricinusöl
„	202 720	„	Einwirkungsprodukte von Organomagnesiumverbindungen auf hydroaromatische Ketone
„	206 471		Lösung anorganischer Salze in Essigsäure
„	207 869	„	Produkte aus Maisschlempe
„	214 398	„	Milchsäure, Strontiumchlorid, Ricinusöl
„	214 962	„	cyclische Acetale
„	219 918	„	Dioxydiphenylsulfon
„	220 228	„	Chloralhydrat
„	221 081	„	Lösung von Malzdextrin in Borax
„	240 046	„	Lösungsmittel für Nitrocellulose
„	251 372	„	Benzylbenzoat
„	281 225	„	Acetylderivate hydroaromatischer Amine, wie Acetylcyclohexylamin
„	292 951	„	Aldol
„	319 723	„	Anthracenöl

Eine Liste der in den *A. P.*, *F. P.* und *E. P.* niedergelegten Vorschläge für Campherersatzmittel haben A. PARSONS, SACHS und O. BYRON, *Journ. Ind. engin. Chem.* **13** [1922] gegeben, die A. HUTER (*Moniteur* [5] **12**, 40 sowie Patentliste 9) übersetzt hat.

Der ganze Wust dieser meist in Patenten niedergelegten Vorschläge hat nur die Erkenntnis zutage gefördert, daß der Campher nicht zu ersetzen ist. Werden Stoffe verlangt, die härter sein sollen als die üblichen Celluloidprodukte, so hilft man sich am besten, indem man weniger Campher verwendet; werden weichere Stoffe verlangt, so kann dies durch Zugabe sog. Weichmachungsmittel, s. d., wie Ricinusöl, Phthalsäurebutylester, Trikresylphosphat geschehen, ohne daß man Zersetzungen zu befürchten hat; in allen übrigen Fällen wird man mit

Campher in der gewöhnlichen Mischung auskommen, oder man variiert bei der Nitrierung etwas hinsichtlich der Temperatur oder des Wassergehalts.

f) Farben. Als Farben kommen sämtliche Erdfarben und Farblacke sowie die löslichen Teerfarbstoffe in Frage. Arsen-, blei-, kupfer- und zinnhaltige Farben sind von der Verwendung ausgeschlossen. Die Farben sind auf Lichtechtheit durch längere Einwirkung der Sonnenstrahlen zu prüfen; sie müssen frei von Säuren sein und weder alkalisch reagieren, noch leicht spaltbar sein. Ein Beispiel einer ungeeigneten Farbe ist das Ultramarinblau, das sehr häufig die Ursache zur Zersetzung wird, indem es Schwefelwasserstoff abspaltet, der sich zu Schwefelsäure oxydiert und dann das Celluloid zerstört.

Die Verarbeitung der Rohstoffe.

Sie gliedert sich in eine ganze Reihe von Arbeitsvorgängen, welche in folgender Weise unterschieden werden können:

1. Bleichung der Cellulose.
2. Nitrierung der Cellulose.
3. Reinigung der Nitrocellulose.
4. Auflösung und Mischung der Nitrocellulose mit Campher.
5. Gewinnung des fertigen Celluloids.
6. Erzeugung von Celluloidwaren.

1. Bleichung der Cellulose.

Wie erwähnt, befassen sich nur wenige Celluloidfabriken mit der Bleicherei der verwendeten Cellulose. Die aus Baumwolle direkt erhaltenen Produkte scheinen zwar häufig stabiler zu sein als die aus Lumpenpapier hergestellten, aber sie zeigen den Übelstand, daß viel leichter unnitrierte Fäserchen auftreten, welche das Produkt weniger klar machen. Dies liegt nicht an der Länge der Baumwollfasern, sondern an ihrer Unreinheit. Denn die in Betracht kommende Baumwolle ist Abfallmaterial, das entweder bei der Ernte der Baumwolle als sog. Linters oder als Abgang bei der Spinnerei erhalten wird. In beiden Fällen hat das Material Maschinen passiert, die mit Mineralöl geschmiert werden und infolgedessen auch die Fasern häufig genug mit Ölflecken versehen. Diese Ölflecken sind durch keinerlei Bleichmethoden zu entfernen und bilden die Ursache für das gelegentliche Auftreten nichtnitrierter Fasern. Beim Verarbeiten zu Papier tritt jedoch eine solche Zerteilung auch dieser öligen Stellen ein, so daß im fertigen Papier Ungleichheiten nicht mehr zu bemerken sind und die Nitrierungsflüssigkeit überall gleichmäßig einzuwirken vermag.

Zum Bleichen wird die Rohbaumwolle zuerst in einem Öffner gelockert, dadurch von Staub und groben Partikeln befreit und dann in die Kochkessel gebracht. Hier wird sie, je nach der Verunreinigung, bis zu 24^{h} mit Laugen, die ungefähr 1% Ätznatron enthalten, unter einem Druck von 2—3 *Atm.* absolut gekocht, dann gewaschen, mit 0,1% Chlorkalk oder noch besser Natriumhypochlorit in Lösung gebleicht, schwach gesäuert, gespült und auf Horden getrocknet. Man hat inzwischen auch gelernt, Cellulose anderer Herkunft, beispielsweise aus Holz, Stroh, Hanf, Flachs gewonnen, so zu reinigen, daß sie eine gute Nitrocellulose ergeben. Cellulosen, die keinen nennenswerten Gehalt an Pentosen enthalten, werden durch wiederholtes, vorsichtiges Kochen mit schwachen Sodalaugen und nachfolgendes Bleichen, ähnlich wie es in der Leinenbleicherei geschieht, von den Inkrusten befreit. Holzcellulosen, die mehrere Prozente Pentosane enthalten, deren Anwesenheit bei Herstellung von glasklarem Celluloid sehr störend wirkt, weil dabei Trübung auftritt, müssen dagegen zuvor mit etwa 15—18% $NaOH$ bei einer Temperatur von etwa 10^0 ausgezogen werden, bevor sie auf normale Weise weiter gekocht und gebleicht werden können. Die so erhaltene, gereinigte Holzcellulose muß noch durch Aufschlagapparate, wie sie z. B. zum Spänetransport verwendet werden, in Flocken verteilt werden und

liefert, in Hordenapparaten getrocknet, ein baumwollähnliches Produkt, das sich normal nitriert, in der halben sonst erforderlichen Alkoholmenge löst und ein gutes, faserfreies Celluloid gibt. Gleichgültig, ob gebleichte Baumwolle oder Papier verwendet wird, immer ist darauf zu achten, daß das Material keinen hohen Gehalt an Oxy- und Hydrocellulose hat, also schonend gebeucht, gebleicht und getrocknet worden ist. Die zur Nitrierung kommende Cellulose soll ferner nicht über $^1/_2$% Feuchtigkeit enthalten; Flockenbaumwolle wird dazu in Vakuumapparaten bei gelinder Wärme unter hoher Luftleere getrocknet, Papiercellulose dagegen in Band oder in Bahnen durch bewegliche Trockner hindurchgeführt, ähnlich wie sie bei der Herstellung von Papier in Gebrauch stehen. Flockenbaumwolle wird dann noch durch einen sog. Zupfwolf gelockert, während Papiercellulose durch Maschinen, die den Häcksel- und Reißapparaten ähneln, zerkleinert wird.

2. Nitrierung der Cellulose.

Der Stickstoffgehalt des für die Herstellung des Celluloids benötigten Produktes schwankt, wie bereits bemerkt, zwischen 10 und 11,5%. Er entspricht einer Kollodiumwolle, die durch Schlag nicht explodiert und schon in der Kälte in absolutem Alkohol leicht löslich ist, deren Lösung eine bedeutende Viscosität zeigt und deren nach Verdampfung des Lösungsmittels erhaltene „Films" elastisch und von hoher Widerstandskraft gegen Reißen und Knicken sind. Der Stickstoffgehalt der Kollodiumwolle wird am einfachsten mit dem LUNGEschen Nitrometer nach Auflösen in Schwefelsäure oder mit dem SCHULTZE-TIEMANN-Apparat bestimmt.

Zur Herstellung von Tetranitrocellulose mit 11% *N* arbeitet man unter Verwendung der 50fachen Menge Säuregemisch, auf die trockene Cellulose berechnet, mit einem ungefähren Mischungsverhältnis von 65 Tl. Schwefelsäure, 16 Tl. Salpetersäure und 19 Tl. Wasser, das jedoch in den verschiedenen Betrieben und je nach Art der Cellulose nicht unbeträchtlich geändert werden kann. Die Nitrierung mit Salpetersäure allein gelingt zwar, würde jedoch, da sich die erhaltene Nitrocellulose in der überschüssigen Salpetersäure auflöst, zu gallertartigen Massen führen, die sehr schwer zu bearbeiten, zu zerteilen und zu waschen sind; dabei würde das Cellulosemolekül leicht abgebaut werden. Man verwendet daher Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure. Diese Gemische greifen, solange Feuchtigkeit nicht hinzutritt, Eisen und Stahl in keiner Weise an, auch beim Erwärmen nicht; andernteils hemmt die Gegenwart der Schwefelsäure die Energie der Reaktion, die bei Verwendung von Salpetersäure allein leicht zu Verbrennungen führen würde; zugleich nimmt die Schwefelsäure, die sich in starkem Überschuß befindet, das bei der Reaktion entstehende Wasser auf. Ob die Schwefelsäure einen unmittelbaren Einfluß auf die Nitrierung hat, scheint zweifelhaft, da Nitrocellulose, die in Faserform ohne Schwefelsäure, z. B. mittels des Vakuumverfahrens, erhalten ist, die gleichen Eigenschaften aufweist wie die mit dem Gemisch hergestellte. Die mit Salpetersäure allein im Bad, also in Lösung erhaltene Nitrocellulose läßt sich allerdings nicht damit vergleichen, da sie entschieden mehr eine Oxynitrocellulose darstellt; die größere Dünnflüssigkeit ihrer Lösung spricht wenigstens dafür.

Die Nitriersäure enthält keinen sehr hohen Prozentsatz an Salpetersäure, weil von 15% Salpetersäuregehalt ab, bei gleichbleibendem Wassergehalt, genügende Menge von Mischsäure vorausgesetzt, und gleicher Temperatur die Produkte im Stickstoffgehalt und in den Eigenschaften gleichbleiben. LUNGE und BEBBIE haben gezeigt, daß bei der Nitrierung (eine bestimmte minimale Menge von Salpetersäure vorausgesetzt) nur der Wassergehalt des Gemisches bestimmend auf den Stickstoffgehalt der Cellulose einwirkt in der Weise, daß mit steigendem Wassergehalt stickstoffärmere, mit abnehmendem Wassergehalt stickstoffreichere Kollodiumwolle bis beinahe zur Hexanitrocellulose erhalten wird. Die Temperatur spielt die Rolle eines Verzögerers oder Beschleunigers für die Reaktion; bei Temperaturen um 0° kann

man die Gemische mit Baumwolle tagelang stehen lassen, ohne Gefahr einer Zersetzung der Nitrocellulose, bei Temperaturen über 30° geht aber die Zerstörung schon nach 4 h schneller vor sich, u. zw. infolge allmählicher Wiederverseifung und Oxydation der gebildeten Salpetersäureester. Demzufolge wird auch eine Temperatur von etwa 30° beim Nitrieren innegehalten und die Dauer der Nitrierung nicht über 4 h ausgedehnt. Die nach dem Nitrieren erhaltene verdünntere Säure wird durch Zugabe eines *konz.* Gemisches von Schwefelsäure und Salpetersäure jeweilig wieder auf den alten Stand gebracht und kehrt dann in die Nitrierung zurück.

Der Gehalt des Gemisches an salpetriger Säure ist nicht ohne Einfluß, da diese die Rolle des Sauerstoffüberträgers zu spielen scheint; wenigstens ist bei Gegenwart größerer N_2O_3-Mengen stets eine Verringerung der Viscosität der damit hergestellten Nitrocelluloselösungen zu beobachten. CLÉMENT und RIVIÈRE (Le Caoutchouc et la Guttapercha 1906 und 1909) haben in einer theoretischen Studie über die Nitrierbäder und das Wiederverstärken der Säure die Vorgänge zu erfassen gesucht und Regeln für die Verstärkung der Bäder aufgestellt, die von Interesse sind; beim praktischen Arbeiten wird es jedoch schwer sein, sich darnach zu richten, da vielerlei Faktoren mitsprechen, die jeden Tag, ja jede Stunde sich ändern. Es ist dies die wechselnde Feuchtigkeit der Luft und der Cellulose, welche größere oder kleinere Mengen von Wasser in die Säure überträgt, dann die verschiedene Herkunft, Gewinnungsart, Größe und Stärke der Baumwoll- oder Papierfaser und die wechselnde Außentemperatur. Sie alle zusammen zwingen den Nitrierchemiker, jeden Tag die Zugaben frischer Säure und damit die Zusammensetzung der eigentlichen Gebrauchssäure zu variieren, bei feuchtem Wetter z. B. die Säure etwas niedriger im Wassergehalt, bei heißem Wetter etwas höher in der Salpetersäure zu führen und dadurch die anderen Faktoren von vornherein möglichst auszugleichen. Zur Prüfung löst er die jeweils erhaltenen Nitrocellulosen, nachdem sie vorsichtig getrocknet wurden, in absolutem Alkohol oder 90%igem Alkohol mit 10% Campher auf und mißt die Viscosität und Transparenz der dünnen Lösung, indem er sie im gewogenen Filter abfiltriert und den Rückstand bestimmt; er weiß hiernach, wenn die Viscosität den mittleren Werten entspricht und die Reinheit genügend ist, daß er gutes Material erhalten wird, also die Zusammensetzung der Säure richtig ist. Löst sich die Nitrocellulose trüb, auch bei Zugabe von Aceton, so ist zu viel Wasser in der Säure; solche Produkte lassen sich schwer waschen und liefern leicht unstabile Ware. Löst sie sich erst nach Zugabe von Aceton klar, dann arbeitet er zu hart und würde brüchige Produkte erhalten; er läßt also mit dem Zusatz von Mischsäure nach.

Nitrierung in Töpfen. Die Nitrierung der Cellulose mit dem Salpetersäure-Schwefelsäure-Gemisch erfolgt auf verschiedene Weise. Der einfachste Weg besteht darin, daß in einen Topf, der ein Quantum von etwa 300 *kg* Säure enthält, etwa 5 *kg* Cellulose allmählich und unter Rühren eingetragen werden; nach Verlauf einer Stunde ungefähr wird nachgerührt und dies nochmals wiederholt, so daß die Cellulose in allen Teilen gleichmäßig mit der Säure in Berührung kommt. Geschieht dies nicht und ist die Cellulose feucht oder ölhaltig, so findet örtliche Überhitzung und Zersetzung statt, die auf den ganzen Inhalt übergehen kann. Man verwendet daher auch keine größeren Gefäße, da die Gefahr einer ev. Zersetzung nicht gering ist.

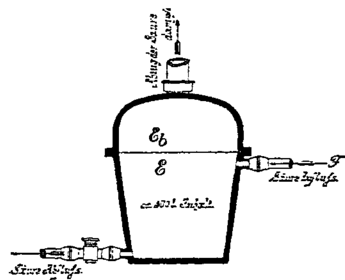


Abb. 28. Nitriertopf.
E Topf; *Eb* Haube.

Dem Topf *E* (Abb. 28) wird bei abgenommener Haube *Eb* durch Zuleitung *F* die Nitriersäure zugeführt, hierauf die Baumwolle eingetragen und nitriert. Im übrigen ist aus der umstehenden Abb. 29 die Arbeitsweise leicht erkenntlich. Die Dämpfe werden durch die Gasabsaugeleitung *H* mittels des Exhaustors *J* abgezogen, durch das Absetzgefäß *K* von mitgerissener Salpetersäure befreit und in den

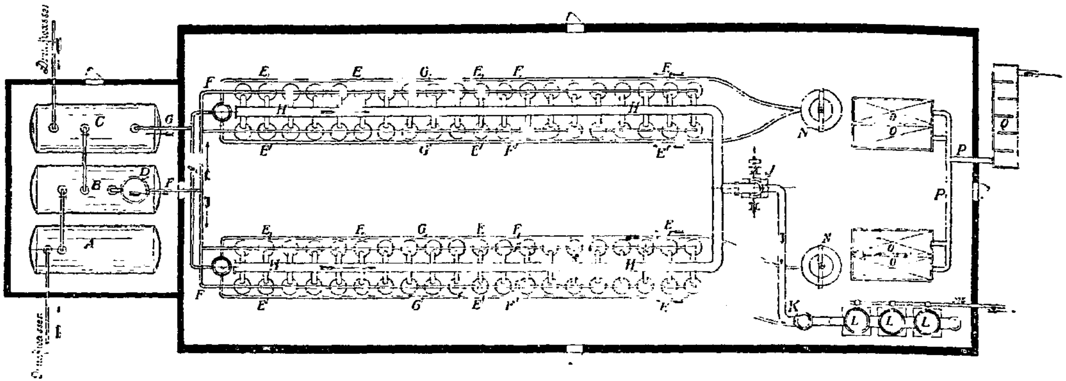


Abb. 29. Gesamtansicht einer Nitrieranlage.
A Gefäß für frische Säure; *B* Gefäß für gebrauchsfertige Mischsäure; *C* Gefäß für gebrauchte Mischsäure; *D* Schlange zum Wärmen oder Kühlen der Säure; *E* Nitriergefäße; *F* Säurezuführungsleitung; *G* Säureabflußleitung; *H* Gasabzugleitung; *J* Exhaustor; *K* Säureabsetzgefäß; *L* Waschtürme; *N* Zentrifugen; *O* Waschkästen; *Q* Klärbassins; *P* Säureabwasserleitung.

Waschtürmen *L* gewaschen; die dabei erhaltene verdünnte Säure wird nach einem der vorher erwähnten Verfahren mittels Schwefelsäure verarbeitet. Die nach der Nitrierung durch *G* abfließende Säure gelangt nach dem Gefäß *C*, von wo sie durch Druckluft in das Hauptgefäß *B* abgeführt wird; in diesem findet die Verstärkung auf die ursprüngliche Zusammensetzung durch Beigabe von Mischsäure statt. Die aus den Töpfen kommende Nitrocellulose wird in die Schleudern *N* gebracht, aus denen die gewonnene Säure durch *G* nach *C* abfließt, während die ausgeschleuderte Nitrocellulose in den Waschkästen *O* oberflächlich durchgewaschen wird. Der durch die Leitung *P* abfließenden verdünnten Säure wird Kalkmilch zugeführt und dann in den Klärbassins *Q* Gelegenheit gegeben, sich zu reinigen. Mittels dieser Anlage können in 24 h etwa 3000 *kg* Cellulose nitriert werden, die eine Ausbeute bis 3900 *kg* Nitrocellulose ergeben. Neuerdings erfolgt die Nitrierung in Töpfen durch mechanisches

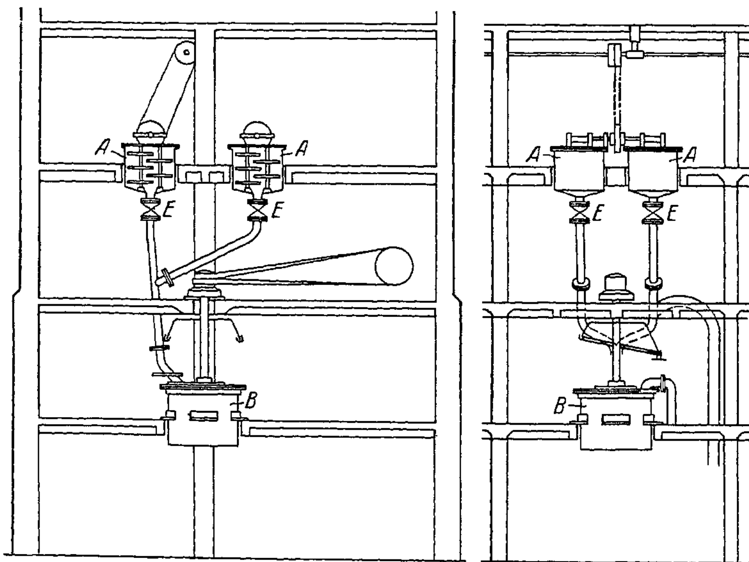


Abb. 30. Nitrierung in Töpfen mittels mechanischen Rührens.

Rühren (Abb. 30). Diese Arbeitsweise erfordert am wenigstens Handarbeit. In im höchsten Teil des Gebäudes eingebaute, durch zwei ineinandergreifende Rührer gekennzeichnete, senkrecht stehende Mischgefäße *A* wird die Säure eingefüllt, dann wird unter Rühren das Nitriergut allmählich durch eine Öffnung eingetragen und während einer gewissen Zeit, die durch die gewünschte Eigenschaft der Nitrocellulose bedingt ist, gerührt. Dann wird der untere Ablauf *E* des Gefäßes gezogen, das Gemisch von Säure und Nitrocellulose ergießt sich in die darunter befindliche, am Boden des Zentrifugenkörpers durch eine heb- und senkbare Klappe geschlossene, im übrigen in hoher Tourenzahl befindliche sog. Untenentleerungszentrifuge *B*. Die Säure wird abgeschleudert, die Nitrocellulose nach Heben des Bodendeckels durch die Bodenöffnung entfernt. Darunter befindet sich ein Siphon, der durch tangentiale Wasserzuführung sofort den Stoff mit Wasser mischt und dieses Gemisch dann dem

darunter befindlichen Wasch- oder Stabilisierungsapparat zuführt. Um kontinuierlich zu arbeiten, werden statt eines vorteilhafter vier oder mehr Mischgefäße angebracht. Auf diese Weise können sehr große Mengen mit einem solchen Apparat erzeugt werden. Ein gut wirkender Ventilator hält sowohl im Rührgefäß, wie in der Zentrifuge, wie im Syphon einen geringen Unterdruck aufrecht und vermeidet dadurch Belästigung der Bedienungsmannschaft.

THOMSON-Verfahren. Die in der Nitrocellulose enthaltene überschüssige Säure wird nach der Nitrierung nicht durch Schleudern entfernt, wobei beträchtliche Verluste an Säure und eine unangenehme Entwicklung von Stickoxyd nicht zu umgehen sind, sondern durch langsames stetiges Zufließen von Wasser verdrängt, unter möglichster Vermeidung der Mischung beider Flüssigkeiten.

Zu diesem Zweck bedient man sich flacher Pfannen *P* (Abb. 31), in denen unten ein Sieb *S* liegt, auf dem das Nitriergut *Ni* ruht. Oben wird ein zweites, jedoch geteiltes Sieb S_1 aufgelegt, das durch sein Gewicht die Cellulose unter der Säure hält. Die Nitriersäure wird durch eine Leitung von unten in die Pfanne eingelassen, ebenso läuft die nach vollendeter Behandlung abziehende Säure wieder unten ab und kann von der nachfolgenden dünneren Verdrängungssäure und dem Waschwasser auf einfache Weise getrennt gehalten werden. Sobald das Nitriergut in die Säure eingetragen ist, wird an Stelle einer mit einem Exhaustor in Verbindung stehenden Haube *H* eine dünne Schicht Wasser auf das obere Sieb gebracht, um einen Abschluß gegen Säuredämpfe zu bilden, so daß der Prozeß ohne Belästigung durch nitrose Gase verläuft. Nach beendeter Nitrierung, die bei einem Verhältnis von Cellulose zur Säure wie 1 : 35 etwa $2^1/_2{}^h$ dauert, läßt man von oben her so langsam Wasser zufließen, daß Mischung von Wasser und Säure möglichst vermieden wird. Die abfließende Säure bleibt längere Zeit unverdünnt, dann folgt kurze Zeit wenig verdünnte Säure und schließlich saures Waschwasser.

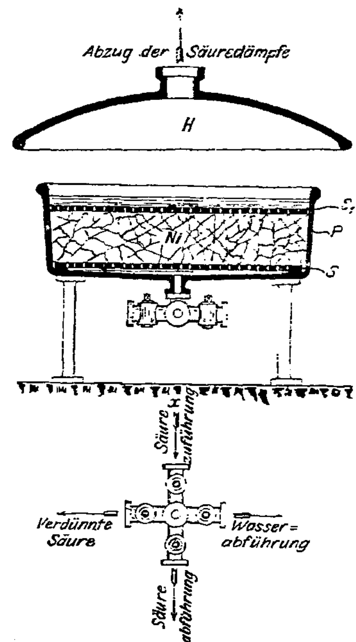


Abb. 31.
Pfanne für THOMSON-Verfahren. *H* Haube; *P* Pfanne; *S*, S_1 Siebe; *x* Leitung; *Ni* Nitriergut.

Das Verfahren hat den Nachteil einer nicht gleichmäßigen Nitrierung bei fetthaltigem oder feuchtem Material. Ein weiterer Übelstand besteht in der langen Zeit, welche die Verdrängung der Säure erfordert, und in der dabei aufzuwendenden Vorsicht, da bei schnellem Zufließen von Wasser viel verdünnte Säure und Material von niedrigerem Stickstoffgehalt erhalten wird. Dazu kommen die apparativen Umständlichkeiten bei der Aufarbeitung der großen Menge der schwachen Säure, die das Verfahren trotz mancher Vorzüge als nicht sehr zweckmäßig erscheinen lassen. Tatsächlich besteht z. Z. keine THOMSON-Anlage mehr zur Herstellung von Nitrocellulose für Celluloid und ähnliche Zwecke.

Nitrierzentrifugen. Die Zentrifuge (Abb. 32 und 33 auf S. 132) wird in langsame Drehung versetzt und das Gefäß bis in die Höhe des Nitrierkorbes mit Säure gefüllt; hierauf wird die Cellulose eingebracht und etwa $^1/_2{}^h$ nitriert, wobei durch eine einfache Vorrichtung Zirkulation der Säure durch die Cellulose hindurch erzielt wird. Dann wird die Säure abgelassen und unter stärkerer Drehung der Trommel die Nitrocellulose von der überschüssigen Säure befreit. Die Nitrocellulose wird darnach mittels Zangen in einen Siphon *Sch* gebracht, hier durch strömendes Wasser gewaschen und zugleich nach dem gewünschten Aufbewahrungsort gespült. Die während des Nitrierens und Schleuderns entstehenden Dämpfe werden durch ein Rohr *W*, das durch Stutzen *S* mit der Zentrifuge verbunden ist, abgesaugt, ebenso die beim Waschen entstehenden. Dieser Prozeß ergibt zwar bei guter Leistung ein gleichmäßig durchnitriertes Material, doch bestehen die ihm anhaftenden Nachteile vor allem in der kostspieligen Apparatur, die stark leidet und daher sehr häufig Reparaturen erfordert, und in der Umständlichkeit des Betriebes, die trotz ständigen Kraftverbrauches während des Nitrierens an Bedienungsmannschaften kaum Ersparnisse gestattet.

Nitrierung im Band. Bei der Nitrierung im Band wird das getrocknete Celluloseband durch das Nitrierbad gezogen, dann auf einer Walze bis zu einer bestimmten Dicke aufgewickelt, nachdem zuvor die Hauptmenge der Säuren abge-

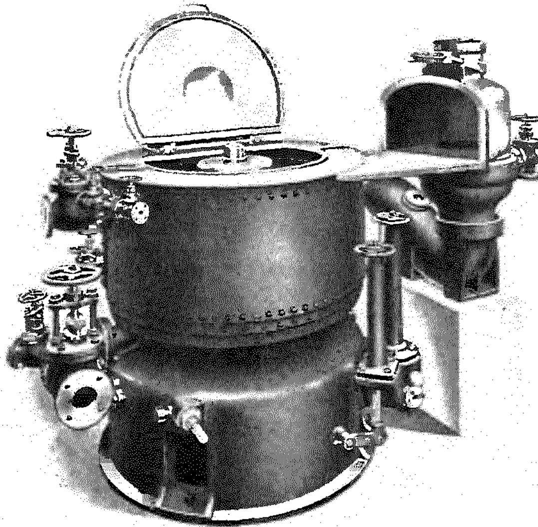


Abb. 32. Nitrierzentrifuge (Ansicht).
(SELWIG & LANGE, Braunschweig.)

streift worden war. Die Walze wird hiernach auf die Achse einer Zentrifuge aufgesetzt und mit dieser auf Touren gebracht. Dabei zerreißt das Band unter Entfliehen in den Zentrifugenkörper, wobei es sehr gut von der anhaftenden Flüssigkeit befreit wird.

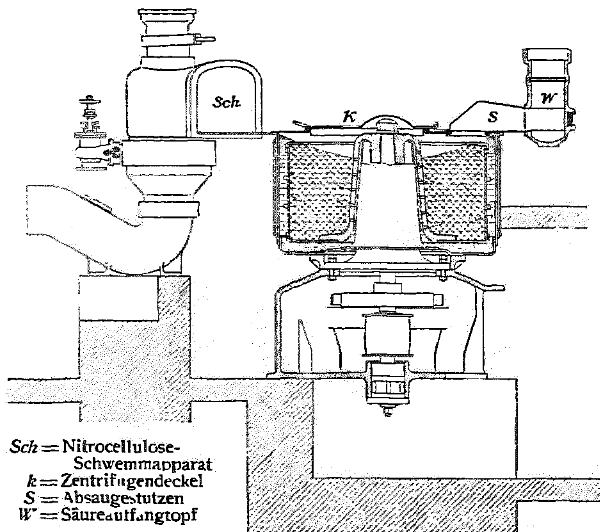


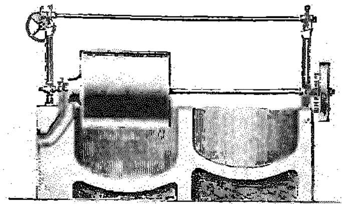
Abb. 33. Nitrierzentrifuge (Schnitt).
(SELWIG & LANGE, Braunschweig.)

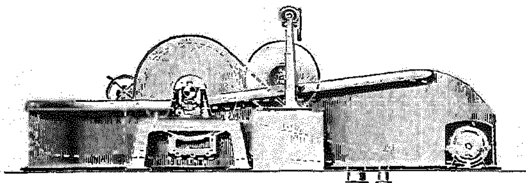
Nitrierung in Mischtrommeln oder Leviathanen mit zugehöriger Schneckenpresse hat den Übelstand, daß gelegentlich explosionsartige Zersetzungen dabei auftreten.

Vakuumnitrierung. Das durch *D. R. P.* 269 246 der Deutschen Celluloid-Fabrik, Eilenburg-Leipzig, geschützte Verfahren besteht darin, daß die Cellulose den Dämpfen von Salpetersäure im hohen Vakuum bei Temperaturen, die 50° nicht überschreiten, ausgesetzt wird. Vielversprechend ist die direkt quantitative Ausbeute von etwa 149% Nitrocellulose von vorzüglicher Qualität und die Möglichkeit des Arbeitens unter günstigen hygienischen und ökonomischen Verhältnissen. Leider ist die Gefahr noch nicht ganz beseitigt, die bei ev. eintretenden Zersetzungen für Bedienung und Unternehmen bestehen.

3. Reinigung und Trocknung der Kollodiumwolle.

Das oberflächlich gewaschene Nitrierprodukt bedarf, um farbbeständig zu werden, einer weiteren peinlich durchgeführten Reinigung. Diese ist nur möglich bei zerkleinertem und feinzerteiltem Stoff, da infolge der kolloidalen Beschaffenheit der Cellulose die Flüssigkeiten nur langsam eindringen. Man bedient sich des der Papierfabrikation entlehnten Mahlholländers (Abb. 34), in welchem das Nitriergut beim Durchgang zwischen dem Grundwerk und der Messerwalze bis auf die Faserlänge des Papierstoffs zerkleinert wird; der vorhandene Propeller dient zur Bewegung und Durchmischung des Stoffes. Wenn bereits lockere Papierfaser vorlag,





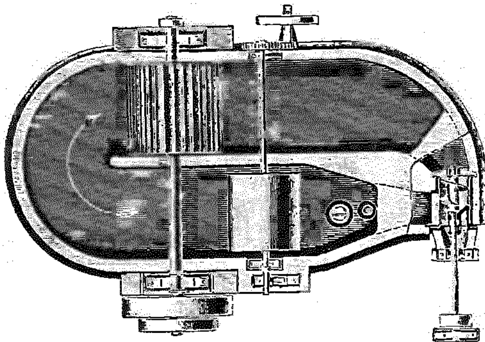
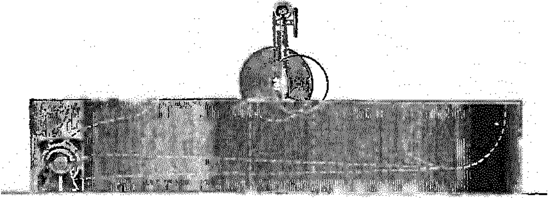


Abb. 34. Mahlholländer. (Maschinenfabrik Gebr. Hemmer, Ladenburg-Mannheim.)



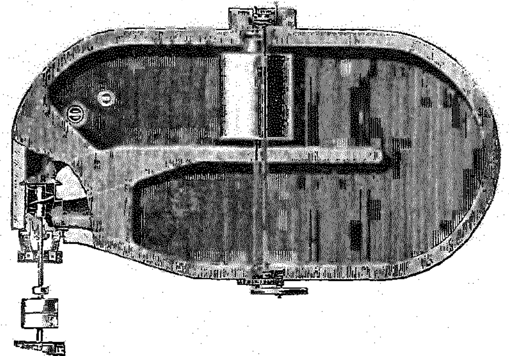


Abb. 35. Bleichholländer mit einfachem Propeller. (Maschinenfabrik Gebr. Hemmer, Ladenburg-Mannheim.)

so wird diese nur in Rührbütten unter Wasserzulauf zerteilt. Es folgt dann das sog. Stabilisieren, welches darin besteht, daß der Stoff in Kochapparaten bei anhaltend schwacher Acidität mit oder ohne Druck so lange gekocht wird, bis er nach dem Waschen auch nach mehrtägigem Stehen mit Lackmus dieses nicht mehr rötet. Diese Operation ist nötig, um die in geringem Maße immer vorhandenen Celluloseester der Schwefelsäure zu entfernen. Nunmehr wird der Stoff durch ein Bleichmittel (Natriumhypochlorit oder Kaliumpermanganat und Schwefelsäure) einer Nachbleiche im Bleich- und Waschholländer (Abb. 35) unterzogen und durch längeres Waschen mit frischem Wasser wieder reingespült. In diesem Zustande stellt er eine feuchte weiße, faserige Masse dar, die weder durch Schlag noch durch mäßige Wärme zur Entzündung gebracht werden kann. Sie wird von dem größten Teil des Wassers möglichst befreit, worauf entweder durch häufigeres Umpacken in warme trockene

Tücher unter gleichzeitiger gelinder Pressung oder durch Auswaschen mit Alkohol der Rest des Wassers entfernt wird. Der letztere Weg ist der einfachste, besonders wenn man sich der Alkoholisierungszentrifuge (Abb. 36) bedient. Zuerst wird das Wasser abgeschleudert, dann wird mit etwa 80%igem Alkohol kurz zirkuliert und schließlich auch dieser entfernt. Die Nitrocellulose enthält dann noch etwa 30% dieses Alkohols, also etwa 6% Wasser.

Die Untersuchung der erhaltenen spritfeuchten Nitrocellulose erstreckt sich:

1. als Bedingung für 2 und 3 auf Freiheit an Säure und Alkali;

2. auf Entflammungspunkt durch Einbringen in Röhrchen, die sich in Öl von 100° befinden, und Steigern der Temperatur um 5° pro 1'; der Entflammungspunkt darf nicht unter 150° liegen;

3. auf Bestimmung der Stabilität, die entweder nach der Jodzinkstärkeprobe oder nach den Warmlagerproben, am besten wohl durch die Stickoxydabspaltungsbestimmung von Bergmann und Jung (auch die Obermüllersche manometrische Prüfung ist einfach und zuverlässig) durchgeführt wird. — Zusammenstellung hierüber s. C. Piest, Das Celluloid;

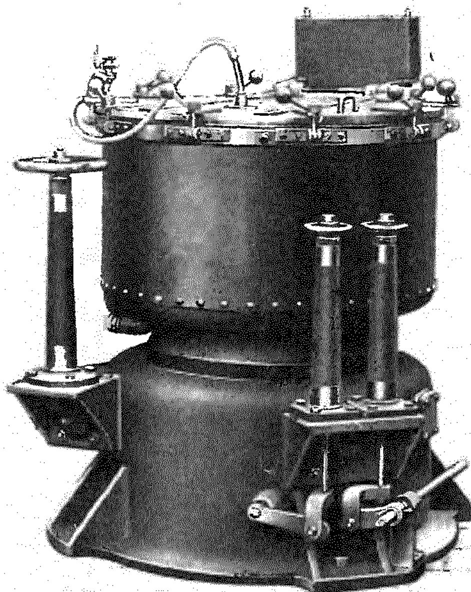


Abb. 36. Alkoholisierungszentrifuge.
(Selwig & Lange, Braunschweig.)

4. auf Transparenz und Farbe, wie bereits erwähnt; ev. wird hier auch die Stärke der Platten bestimmt, bei der das Material noch klar in der Durchsicht ist, und darnach die Qualität in bezug auf Klarheit und Farblosigkeit beurteilt;

5. auf Viscosität mit Hilfe eines der Viscosimeter;

6. auf Lichtbeständigkeit durch Aufstellung gegen elektrische Kerzen von weißer, gelber und blauer Farbe bei gleichen Abständen und gleicher Lichtstärke und unter Beobachtung der Zeitdauer, bei der Verfärbung eintritt;

7. auf mechanische Festigkeit durch Auflösen und Prüfen der daraus erhaltenen Filme mit Hilfe des Dynamometers von Schopper (s. Papier) auf Zugfestigkeit; mit Hilfe des Schopperschen Falzers auf Elastizität und Zähigkeit. Stärkere Platten können durch Rammapparate auf ihre Festigkeit gegen Schlag und Stoß untersucht werden.

4. Auflösung und Mischung der Nitrocellulose.

Als Lösungsmittel für den Campher bei der Rohcelluloidfabrikation dient fast ausschließlich Alkohol wegen seiner geringen Kosten und Ungiftigkeit. An sich ist die Anwendung besonderer Lösungsmittel für die beiden Komponenten nicht unbedingt erforderlich; die amerikanische Celluloidindustrie verarbeitet z. B. einen

großen Teil ihres Materials durch vorsichtiges Zusammenmischen von feuchter Nitrocellulose und Campher, Auspressen des Wassers und nachheriges Erweichen durch Wärme und Druck. Doch liefert dieses Verfahren nicht gleichwertige Stoffe wie das mit Alkohol arbeitende „Lösungsverfahren", abgesehen von der viel größeren Umständlichkeit in der Herstellung.

Bis vor kurzem wurde die Nitrocellulose-Campher-Mischung in der Weise erhalten, daß man in einer Wanne die Nitrocellulose mit dem entsprechenden, in *kochendem* 90—95%igen *Alkohol gelösten* Campherquantum, das 15—16% betragen kann, zusammenbrachte und mehrere Tage stehen ließ. Dann wurde die Masse herausgeschnitten und direkt auf die Walzwerke gebracht. Seit der Konstruktion starker und einfacher Knetmaschinen (Abb. 37) gebraucht auch die Celluloidfabrikation diese Apparate zum Lösen der Massen. In den Trog gelangen ungefähr 100 *kg* Nitrocellulose, heißer Sprit und Campher. Dann werden die Flügel in Umdrehung ver-

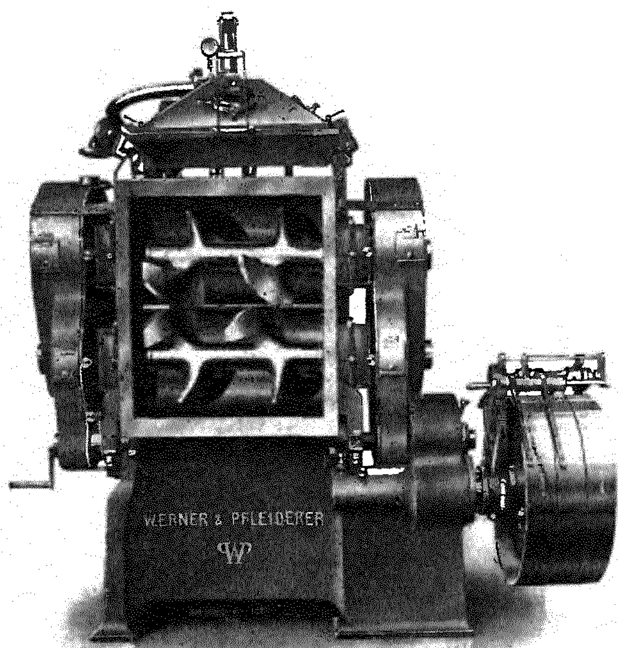


Abb. 37. Knetmaschine.
(WERNER & PFLEIDERER.)

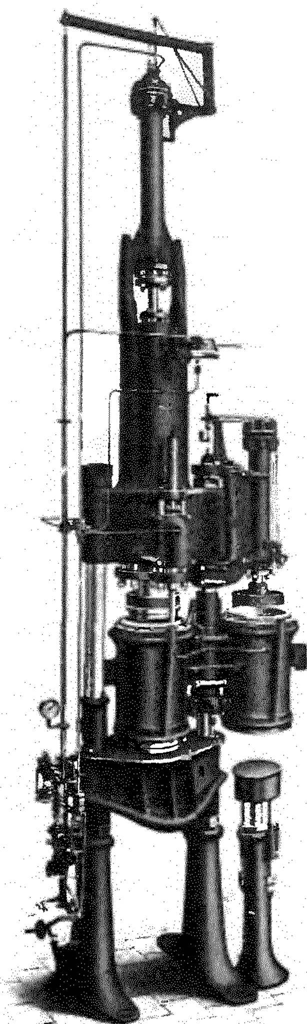


Abb. 38. Filterpressen.
(GEBR. BÜHLER, Uzwil, Schweiz.)

setzt und zugleich warmes Wasser oder Dampf durch den Mantel des Kastens geleitet; so bleibt die Masse 3[h] lang sich selbst überlassen. Soll der Stoff gefärbt werden, so können Farbstoffe in alkoholischer Lösung und Erdfarben oder Farblacke direkt pulverförmig hinzugegeben werden. Sobald keine Knötchen von ungelöster Nitrocellulose mehr sichtbar sind, wird, ev. im Vakuum, die Masse eingedickt, d. h. vom überschüssigen Alkohol befreit, falls sie nicht noch einer sorgfältigen Reinigung mittels Durchpressens durch die Filterpressen (Abb. 38) unterzogen

wird. In einer solchen Filterpresse wird der Stoff zum bequemeren Einführen zuerst mittels des kleinen Stempels vorgepreßt, dann unter den großen Stempel geschoben und nun hier durch ein feines Messing- oder Kupfergewebe oder auch durch Nesseltuch mittels Wasserdruckes von etwa 300 *Atm.* durchfiltriert.

Er ist nunmehr von allen größeren Unreinigkeiten befreit und kommt auf die Walzwerke (Abb. 39), auf denen der Alkohol durch Walzen unter Erwärmen

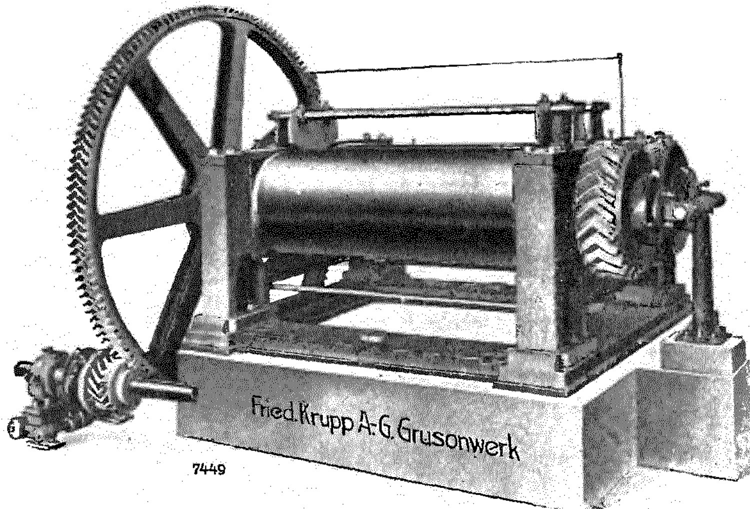
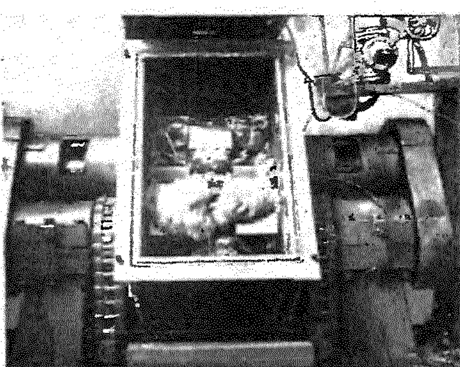


Abb. 39. Walzwerk für Rohcelluloid.

bis auf einen Rest von 15—20% vertrieben wird, wobei zugleich zur besseren Mischung der bedienende Arbeiter die Masse häufig mit dem Messer durchschneidet und wendet. Nach ungefähr 3^h ist auch diese Operation beendet; der Stoff stellt ungefärbt ein hornartiges, durchscheinendes Produkt von der Elastizität des Kautschuks



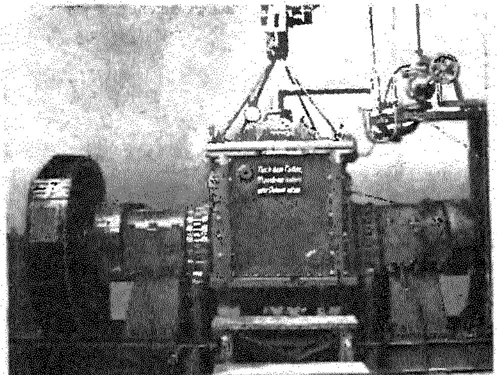


Abb. 40*a* und *b*. Walz- und Knetmaschine nach R. Müller der Lindener Eisen- & Stahlwerke A. G., Hannover-Linden.

dar, das jedoch eine Menge eingeschlossener Luftbläschen enthält und deshalb in Pressen gebracht wird, um unter Anwärmung und hohem Druck (50 *Atm.*) zu gerieften Platten gepreßt zu werden. An Stelle der Walzwerke, die einen großen Aufwand an Kraft und Bedienung bedingen und dabei den ganzen Spiritus verlieren, wenn er nicht durch ziemlich kostspielige Methoden wieder gewonnen wird, sind Maschinen getreten, deren Einrichtung auf dem Ineinanderkämmen von Zahnrädern beruht (wobei man sich einige Reihen von solchen Rädern vorstellen muß, die

gegeneinander etwas versetzt sind, so daß ein Hin- und Herschieben des Stoffes zwangsweise erfolgt). Diese Maschinen brauchen wenig Bedienung; sie arbeiten vorteilhaft unter Luftleere und gestatten dabei, die Lösungsmittel mühelos und billig herauszuholen und wieder zu gewinnen (s. nebenstehende Abb. 40*a* und *b*).

Die Pressen für flache Blöcke (Abb. 41) sind folgendermaßen eingerichtet. Der Kolben *M* wird durch Preßwasser, das bei *D* in den Zylinder tritt, in die Höhe getrieben und preßt die geriefte Platte *E*, auf die die Celluloidplatten E_1 gelegt sind, gegen den durch die Schrauben *S* gehaltenen Kopf. Zugleich wird durch das in Pfeilrichtung strömende heiße Wasser etwa 4h erwärmt und dann ebenso lange durch kaltes gekühlt. Hierauf werden die Schrauben *S* gelöst, das Kopfstück *P* durch den Kolben *K* des Zylinders C_1 durch das bei D_1 einließende Druckwasser in die Höhe gehoben und durch weiteres Nachpressen des Kolbens *M* der fertige Block herausgedrängt.

Bei Pressen für runde Blöcke ist die Arbeit ähnlich.

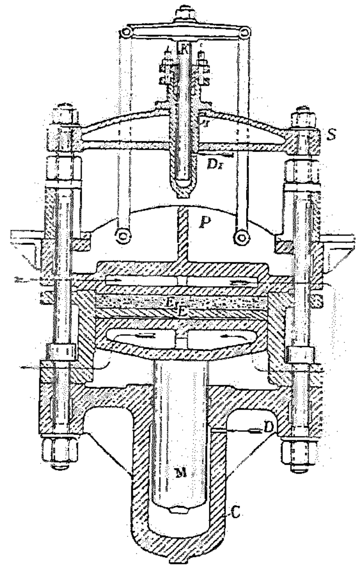
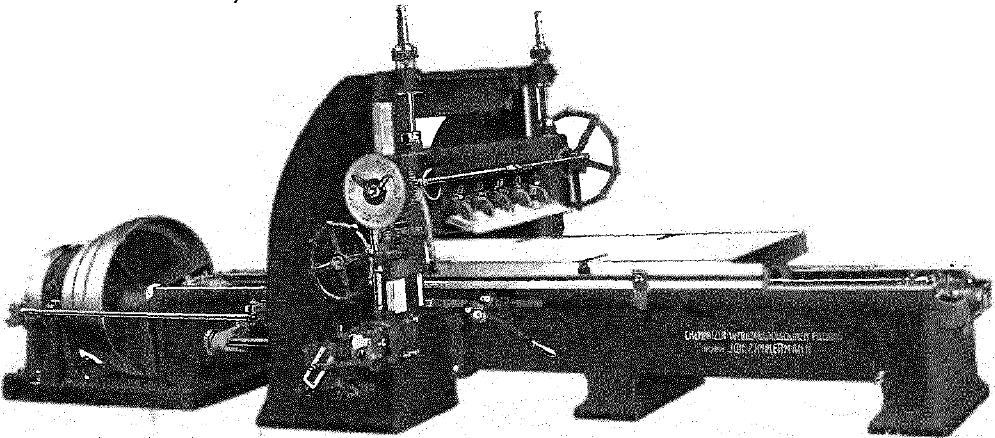


Abb. 41. Presse für flache Blöcke.

5. Gewinnung des fertigen Celluloids.

Von den Pressen wird das Celluloid, nachdem es genügend gekocht, d. h. kompakt und frei von Luftbläschen geworden ist, auf Hobelmaschinen oder Drehbänke gebracht, um hier in die gewünschten Folien, Platten oder auch Fassonstücke zerschnitten zu werden.

In der Hobelmaschine (Abb. 42) wird dazu erst der Block auf dem Hobeltisch genügend befestigt und dann mittels Spindel oder Zahnübertragung gegen das Messer geführt, das durch entsprechende Einstellung praktisch jede Blattdicke von 0,1 *mm* bis zu 20 *mm* abzutrennen gestattet. Ähnlich geschieht dies bei der Drehbank oder auch Rundblockschneidemaschine (Abb. 43 auf S. 138).


Abb. 42. Hobelmaschine.

Werden an Stelle von einfach farbigen Stücken gemusterte oder gemischtfarbige, beispielsweise marmorierte Platten oder Stäbe verlangt, so wird der in den gewünschten verschiedenen Farben fertig gewalzte Stoff in Würfel von entsprechender Größe, z. B. 2 *mm*, gehackt, diese werden dann durcheinandergemengt, wiederum in der Presse zusammengedrückt und fertig geschnitten. Schildpatt-

ähnliche Produkte werden erhalten, indem man durchsichtiges gelbes und rotes Celluloid in Blättern von etwa 3 *mm* Stärke vor dem Pressen gemeinsam durch rotierende Walzen schickt und dadurch die Farben ineinanderfließen läßt. Elfenbein wird hergestellt, indem man 2 Stoffe von etwas verschieden nuancierter weißer Farbe zuerst in dünnen Blättern von etwa 0,2 *mm* erzeugt, dann diese der Längsrichtung nach in gleich breite Streifen schneidet, diese Streifen nun abwechselnd: also helleres Weiß, dunkleres Weiß, helleres Weiß u. s. w. aneinanderlegt, durch senkrechtes Einstellen (auf Sturz) in einer Presse wieder zum Block formt und in den gewünschten Stärken abtrennt. Hornimitationen erfordern eine viel umständlichere Herstellungsweise; hier ist zuerst ein marmorierter Stoff zu erzeugen, der die 3 oder 4 verschiedenen Farben in größeren Würfeln enthält; dann werden dünne Blätter von etwa 0,1 *mm* Stärke daraus geschnitten, diese wie Elfenbein aneinandergelegt, zuvor jedoch umgewendet, wieder zusammengelegt, zu Blöcken gepreßt, von neuem geschnitten und diese Operationen so lange wiederholt, bis die Maserung des Materials die gleichen zarten Abstufungen der Töne und Fasern zeigt, wie das echte Produkt. Ähnlich ist die Herstellung von Imitationen schöner und wertvoller Hölzer. Dagegen vollzieht sich die Fabrikation der Imitation von Ambroin, dem prächtigen Bernsteinprodukt, ähnlich wie die des Schildpatts; es werden jedoch die aus den Walzen durch Mischen einer gelben durchsichtigen und einer gelben oder gelblichweißen

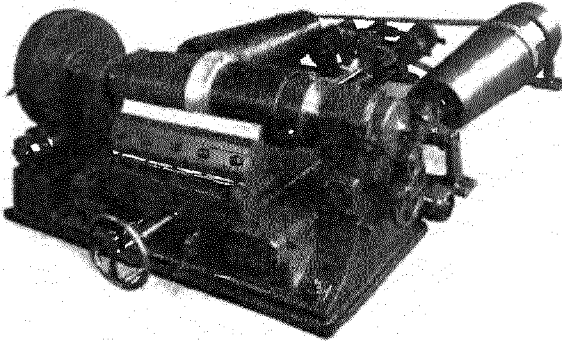


Abb. 43. Rundblockschneidemaschine. (GREITHER & Co., Freiburg i. B.)

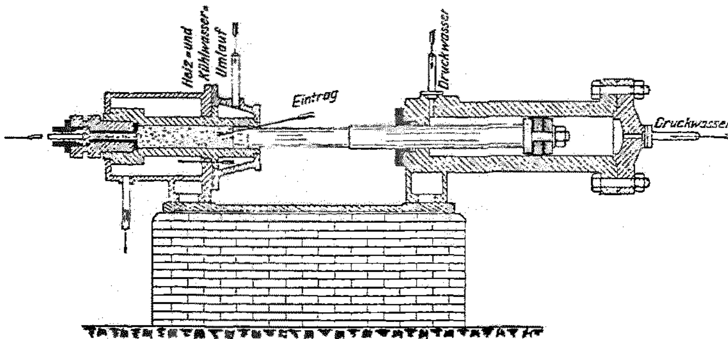


Abb. 44. Röhrenpresse.

undurchsichtigen Würfelmasse erhaltenen Streifen von neuem gehackt und erhalten durch Zumischen frischer Würfel von durchsichtig gelber Farbe und nachfolgendes Pressen jede gewünschte Tönung. Bronzen und die sog. künstliche Perlmutter werden durch Zugabe von Metallflittern oder Fischschuppen zu buntgefärbten durchsichtigen Stoffen erzeugt. Es gibt kaum ein Material, das im äußeren Ansehen nicht durch Celluloid nachgebildet werden könnte; denn eine der günstigsten Eigenschaften des Celluloids ist seine leichte und echte Färbbarkeit und die Möglichkeit, es durch Pressen bei Temperaturen zwischen 80 und 100° zusammenzuschweißen.

Die Herstellung von Röhren oder auch Stäben geschieht in folgender Weise. Der Stoff wird in der gleichen Beschaffenheit, wie er in die Kochpressen kommt,

in kanonenrohrähnliche Pressen eingelegt, die, wie das nebenstende Schema einer Röhrenpresse (Abb. 44) zeigt, hydraulisch betrieben sind. Man arbeitet hier mit einem Druck von 200—300 *kg* pro 1 cm^2, die Celluloidmasse ist durch Anwärmen geschmeidig zu erhalten. Die nach dem System der Schnecke konstruierte Schlauchmaschine (Abb. 45) liefert zwar mehr Material, jedoch weniger schöne Ware. Die Röhrenpressen erfordern wie die Reinigungspressen ein sehr vorsichtiges Anstellen des Druckes, da sonst infolge Kompression der Luft zusammen mit Alkoholdämpfen Zündung und Explosion eintreten kann, die die Pressen zerschmettert und die Bedienungsmannschaften gefährdet. Eine einfache Vorrichtung zum Evakuieren, am Kolben angebracht, gestattet, vor Einführen des Kolbens die Luft abzusaugen und die Gefahr zu vermeiden.

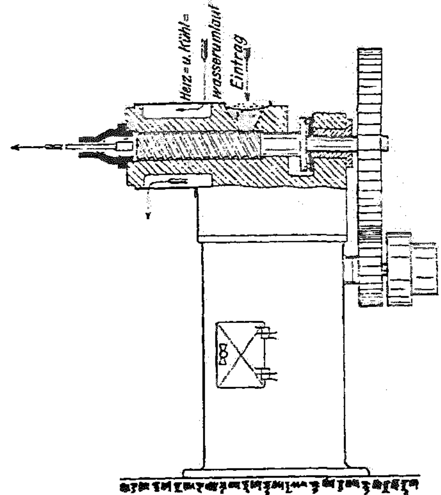
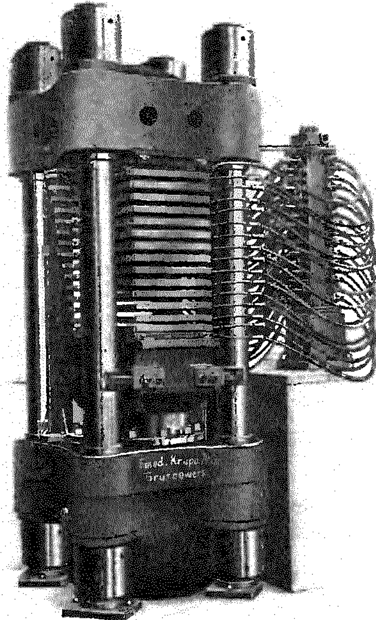


Abb. 45. Schlauchmaschine.

Der in die Form von Platten, Fassonstücken, Stäben oder Röhren gebrachte Stoff enthält noch etwa 15% Alkohol und ist zur Verarbeitung in der Warenfabrikation in diesem Zustande nicht geeignet. Er wird daher durch Aufhängen in erwärmten Räumen unter Überleiten von Luft so lange getrocknet, bis er nicht mehr an Gewicht verliert; im allgemeinen rechnet man pro 0,2 *mm* Stärke je 1 Tag Trockenzeit bei einer Außentemperatur von 40°. Durch das Trocknen haben sich die Stücke etwas verzogen; sie erhalten entweder in Wasser von 60—90° wieder ihre ursprüngliche Form oder werden durch Einlegen in die Polierpressen (Abb. 46) geebnet, zugleich hier nach Bedarf auch mit Hoch- oder Mattglanz oder einer mattierten Oberfläche versehen. Zu diesem Zweck wird das Celluloid zwischen elastisch gelagerte Bleche gelegt, welche die gewünschte Oberflächenbeschaffenheit haben, in die Presse gebracht und mittels Stempels einem Druck von etwa 150—200 *kg* pro 1 cm^2 ausgesetzt, während die Zwischenstücke durch die in ihnen befindlichen Heizkanäle angewärmt werden. Nachdem die erfahrungsgemäß nötige Zeit erwärmt worden ist, wird statt des Dampfes kaltes Wasser durch die Kanäle geleitet und gekühlt. Die derart behandelten Tafeln haben die gewünschte Oberflächenbeschaffenheit erlangt; leider bleibt diese jedoch nur so lange bestehen, als das Celluloid durch Anwärmen nicht wieder erweicht wird. Wird ein Material gewünscht, das auch in der Wärme beispielsweise seine Politur beibehält, so geschieht dies durch oberflächliches Anlösen oder Lackieren mit Celluloidlacken oder durch Behandeln mit Poliermitteln, mit der Hand oder auch mittels rotierender Flatterscheiben.


Abb. 46. Polierpresse.

Aufarbeiten der Celluloidabfälle. Die bei der Herstellung des Rohcelluloids oder auch bei der Celluloidwarenfabrikation erhaltenen Abfälle gelangen, soweit sie nicht als Rohmaterial zur Herstellung von Lacken, Lederimitationen oder zu chirurgischen Verbänden Verwendung finden, wieder in die Fabrikation zurück. Sie werden in heißem Alkohol aufgelöst und im Hinblick auf die stets vorhandenen Verunreinigungen durch Zugabe von Farben in weniger empfindliche Produkte umgewandelt, durchsichtiger Stoff z. B. zu Schildpatt verwendet, Schildpatt zu Schwarz u. s. w. Die Weiterverarbeitung ist die gleiche, wie früher geschildert. Es schließt jedoch die zu starke oder alleinige Verarbeitung von transparenten Abfällen insofern eine nicht zu unterschätzende Gefahr in sich, als die in ihnen enthaltene Nitrocellulose, die wie andere Salpetersäureester bestrebt ist, unter Abspaltung der Salpetersäure sich zu zersetzen, durch das häufige Anwärmen, Bearbeiten mit heißem Wasser, mit Dampf, mit Säuren und Fetten immer weniger die ursprüngliche Zusammensetzung bewahrt hat, immer unstabiler und damit leichter entzündbar geworden ist. Zinkweiß enthaltende Stoffe sind, wie oben erwähnt, bedeutend stabiler. Es ist deshalb nur im Interesse der Celluloidindustrie, wenn die neuerdings in Preußen erlassenen Verfügungen, gemäß denen der Entzündungspunkt von Handelscelluloid nicht unter 150° heruntergehen darf, streng durchgeführt werden. Aus guter Nitrocellulose hergestellter Stoff zersetzt sich erst bei 170—175°, so daß die Gefahr der Entzündung bedeutend verringert ist.

Untersuchung. Außer den Untersuchungen auf äußeres Aussehen hat sich die Prüfung des Celluloids auf die bei Nitrocellulose bereits genannten Punkte zu erstrecken. Celluloid unter 150° Flammpunkt ist unbedingt zu beanstanden. Den Gehalt an Zusätzen bestimmt man, indem man zuerst das betreffende Celluloid fein raspelt und dann mit Hilfe von verdünnter Essigsäure die ausziehbaren anorganischen Verbindungen herauslöst; mit Petroläther werden die löslichen organischen Zusätze wie Öle, Campherersatzmittel und ein Teil des Camphers extrahiert und weiter identifiziert, der Rest des Camphers wird durch Verseifen mit alkoholischer Natronlauge und Ausziehen mit Äther bestimmt.

6. Die Verwendung des Celluloids.

Ein Spezialgebiet der Celluloidfabrikation ist die Herstellung endloser Bänder, gebraucht als Einwickelfolien und besonders für photographische Zwecke; über ihre Herstellung s. Filmfabrikation. Das Kunstleder (s. d.) wird durch Bestreichen von Stoff mit Celluloidlösungen, die Weichmachungsmittel wie Trikresylphosphat enthalten, Trocknen und Prägen hergestellt. Gegen Knicken und Falten ist es empfindlicher als Leder, da die Celluloidschicht sich dabei loslöst; naturgemäß ist auch die Reißfestigkeit geringer. Bei der Herstellung von abwaschbaren Tapeten wird an Stelle von Stoff eine Papierbahn benutzt. Gewisse Mengen Celluloids werden auch zur Herstellung der Celluloidlacke, die auch unter der Bezeichnung Tauchfluid, Krystalline, Zaponlack, Brassoline, Viktorialack, Glanzlack, Ducolack u. s. w. im Handel sind, benutzt. Es sind dies Lösungen von Celluloid in Amylalkohol, Amylacetat, Aceton, mit Zusätzen von Alkohol, Methylalkohol, Ricinusöl und anderen Weichmachungsmitteln. Über ihre Herstellung s. Lacke.

Gummiwäsche. Eines der ersten Verwendungsgebiete des Celluloids (die Deutsche Celluloidfabrik ist nur dafür gegründet worden) war die Herstellung von sog. Gummiwäsche. Entsprechend den Fortschritten der Leinenwäschefabrikation hat auch diese Fabrikation viele Wandlungen durchgemacht, bis sie zu dem jetzigen ziemlich stabilen Zustande gelangt ist. Gummiwäsche wird nach verschiedenen Verfahren hergestellt: 1. in der billigsten Form der Stanzwäsche farbig, gemustert und weiß; 2. in zusammengesetzter kaschierter Wäsche, die aus Baumwollstoff und aufgeklebten Celluloidplatten besteht und ebenfalls in Weiß, farbig und gemustert geliefert wird.

1. Zu der weißen Stanzwäsche wird Celluloid, das mit etwa 40% Zinkweiß unter Zugabe von Ultramarin hergestellt war, verwendet, zu der farbigen Wäsche werden ungefähr ebensoviel Beschwerungsmittel, zusammen mit Farbstoffen, beigegeben; zu der gemusterten Wäsche werden mehrfarbige Platten, ähnlich wie dies bei Elfenbein beschrieben war, zusammengelegt, dann gepreßt

und nachher gehobelt, so daß farbige, hübsche Effekte entstehen. Aus diesem Rohmaterial, das in Platten von etwa 0,9—1 *mm* Stärke vorliegt und mit Leinenprägung versehen ist, wird durch Stanzen oder auch durch Sägen im zusammengelegten Block zuerst die Gesamtform des Kragens herausgetrennt; dann werden die Knopflöcher ausgestanzt; mittels einer kleinen Rändelmaschine wird der Rand gestrichelt und zugleich geglättet; dann wird durch Überziehen über ein erwärmtes Rohr oder Kniestück oder durch Plätten der Kragen gebogen; die Manschetten oder Vorhemdchen läßt man häufig eben.

2. Zu zusammengesetzter Wäsche wird das gleiche weiße und farbige, oder auch zusammengesetzte Material (gelegentlich zusammen mit transparentem Stoff) verwendet; jedoch ist die Stärke in diesem Fall nur 0,10—0,25 *mm*. Da diese dünnen Platten nicht genügend Halt in sich selber hätten, werden sie auf Baumwollstoff zu beiden Seiten aufgeklebt; dann wird ausgestanzt und entweder bei gewöhnlicher Ware ähnlich verfahren wie oben, oder (da solcher Stoff nach kurzer Zeit einen schwarzen Streifen auf den Kanten bekommt, weil der nicht geschützte Baumwollstoff Schweiß aufsaugt, während das Celluloid intakt bleibt) es wird der Rand, auch an den Knopflöchern, mit einem schmalen Streifen von $^1/_{10}$ *mm* Celluloid überklebt und dadurch geschlossen. Endlich wird, nachdem die Oberfläche durch Vorbeiführen an Bimssteinflatterscheiben und Spülen mit Wasser gereinigt war, kalandriert und dadurch eine hübsche Leinenprägung hergestellt oder mittels hochglanzpolierter Platten Politur aufgegeben und wie oben verfahren. Farbige oder gemusterte Wäsche wird außen farbig, innen weiß hergestellt. Wäsche mit farbiger Stoffeinlage wird auf der vorderen Seite mit dünnem transparenten Stoff, auf der Rückseite mit weißem Stoff überklebt, sonst aber genau wie die bessere angefertigt. Gelegentlich werden Vorhemdchen noch perforiert, um eine bessere Porosität zu ermöglichen, da die Celluloidwäsche zwar den Vorzug hat, durch einfaches Abwaschen mit Wasser sofort wieder rein zu werden, aber den Schweiß weder aufsaugt noch durchläßt. Ausführliche Angaben über die Herstellung von Gummiwäsche s. *Kunststoffe* **1914**, 201, 221.

Eine besondere Art von Dauerwäsche fällt mehr unter die Lederimitation, da in diesem Fall die gewöhnliche Baumwoll- oder Leinenwäsche mit Lösungen von Celluloid imprägniert und zugerichtet wird (vgl. Dauerwäsche). Sie wirkt ebensowenig schweißaufsaugend wie die obengenannte und leidet noch mehr unter dem Übelstand, daß durch Knicken oder Biegen das Celluloid bricht und abschürft. Trotz dieser Nachteile hat die Herstellung von Dauerwäsche einen namhaften Umfang erreicht; allein in Deutschland wurden in den letzten Jahren ungefähr 3000—4000 *kg* Celluloid täglich zu Wäsche verarbeitet und daraus etwa 120 000 Wäschestücke hergestellt.]

Das wichtigste Anwendungsgebiet für Celluloid ist zweifellos die Kamm- und Bürstenbranche, in welcher mehr als ein Drittel des Rohcelluloids verarbeitet wird. Ihr ist es gelungen, die vorher verwendeten Materialien Horn, Elfenbein und Schildkrot beinahe vollkommen zu ersetzen; dank der viel leichteren Bearbeitungsfähigkeit des Celluloids, der leichten Färbbarkeit und der Möglichkeit, es durch Wärme und Druck direkt oder durch Lösungen zu verschweißen und zu verkleben. Die Abfälle können dabei immer wieder zum Umarbeiten nach der Rohcelluloidfabrik zurückkehren und verbilligen dadurch die Fertigwaren. Die Mittel, mit denen Kämme hergestellt werden, sind 1. Sägen, 2. Pressen und Stanzen in der Wärme und Dublieren, 3. Blasen. In allen Fällen werden besondere Maschinen und Einrichtungen verwendet, deren Beschreibung hier zu weit führen würde.

Haar- und Toilettebürsten werden entweder für prima Ware aus dem Vollen gearbeitet und liefern besonders in Elfenbeinimitation, Weiß und Schwarz prächtige und solide Artikel, oder die Borsten werden in Holz eingezogen und dann mit dünneren Celluloidplatten der genannten Farben überklebt. Zahn- und Nagelbürsten, die mehr in transparenten Farben, in Blond, Bernstein, Violett und auch in Weiß hergestellt werden, sind stets aus dem Vollen gearbeitet, indem sie durch Schneiden oder Stanzen aus 4—6 *mm* starken Platten gewonnen, dann durch Fräsen gerundet und schließlich durch Schleifen und Polieren geglättet und durchsichtig gemacht werden.

Die Schuhfabrikation verwendet vor allem gefärbtes Celluloid zur Herstellung von Ösen, Agraffen und Spangen. Spezialmaschinen gestatten, das zuvor durch heißes Wasser oder direkt in der Maschine mit Dampf erweichte Material um den Metallkern herumzupressen und so eine dauerhafte Verbindung der beiden Stoffe und zugleich ein gefälliges Aussehen zu erreichen. Zu Schuhkappen werden Baumwoll-, Pappe- oder Lederabfälle in der gleichen Weise mit Celluloidlösungen imprägniert, wie dies bei der Kunstlederfabrikation geschieht, und dienen dann zur Verstärkung der Wände.

Die Spielwarenfabrikation verarbeitet gewaltige Mengen an Celluloid zu den verschiedensten Spielzeugen. Bälle, Klappern, Reifen, Luftschiffe, Puppen, Tiere,

Kindermöbel, Schiffe werden in allen Farben, Größen und Ausführungen daraus fabriziert.

Viele dieser Artikel werden geblasen, sei es aus Röhren, die man in die betreffende Form einschiebt und dann durch trockenen Dampf auseinanderbläst und nachher durch kaltes Wasser wieder härtet, sei es durch Ausblasen von Blättern in ähnlicher Weise und Zusammenschweißen durch Außendruck, sei es durch Prägen, Pressen, Stanzen und nachheriges Kitten oder Kleben Da das Celluloid sich leicht nachträglich und echt färben läßt, so können die Artikel in jeder Weise ausgeschmückt, bronziert und bemalt werden.

Auf der leichten Formgebung des weichgemachten Celluloids beruht die Vervielfältigung von Schnitten mittels dieses Stoffes. Man erhält, indem man den Abguß mit der durch Wärme erweichten Celluloidmasse zusammenpreßt, Klischees, die alle Feinheiten der Gravierung oder des Schnittes wiedergeben und sich sehr dauerhaft in der Benutzung erweisen.

Die Galanterie- und Kurzwarenindustrie erzeugt aus Celluloid Knöpfe, Schmuckgegenstände u. s. w., sei es durch Stanzen und Prägen des bereits fertig gefärbten Rohcelluloids, sei es durch Bespritzen und Bemalen von transparenten und ungefärbten Stoffen, die dem Fabrikanten jedes gewünschte Muster und jede Nuance nachzuahmen erlauben. Daß Celluloid zur Herstellung von Akkumulatorenkästen Verwendung findet, wurde bereits erwähnt; es wird hierzu an Stelle von Glas und Hartgummi genommen, ist zwar unzerbrechlich und leichter als diese, hat aber den Nachteil, daß bei Verwendung zu starker Säure und höherer Temperatur die Platten rasch zerstört werden; gelegentlich sind auch wohl schon Brände damit entstanden.

Die Federnindustrie verwendet Celluloidröhren zur Nachahmung der Federkiele; die Chirurgie gebraucht es viel zu Pessarien, Zahnersatz, Spülröhren u. s. w.

Die schönen Imitationen des Bernsteins, Ambroins und Ambroids durch Celluloid werden in gewaltigen Mengen zu Schmuck- und Ziergeräten aller Art verarbeitet.

Bernsteinketten aus Celluloid für die Neger sind ein bekannter Artikel; nach dem Gewicht, das bei einer Kette bis zu 10 *kg* betragen kann, wird der Reichtum der Besitzerin eingeschätzt. Aber auch in den Kulturstaaten werden Gagat, Jaspis, Lazulith, Malachit, Korallenketten u. s. w. viel getragen, die aus Celluloid gefertigt sind. Griffe für Stöcke und Schirme und Futterale werden aus Holz-, Horn- und Beinimitationen in großen Mengen und täuschend naturähnlich hergestellt und tragen sich, da sie durch die Feuchtigkeit der Hand nicht leiden, häufig besser als die echten Stoffe.

In der Papeterieindustrie wird dünnes mattiertes und poliertes Celluloid, transparent oder undurchsichtig, viel zu den feinsten Glückwunsch- und Visitenkarten verwendet; zu Reklamezwecken gibt es kaum ein dankbareres und schöneres Material.

Ersatzpräparate.

Wie schon eingangs erwähnt wurde, hat sich das Celluloid in der kurzen Zeit seines Wirkens ein bedeutendes Feld errungen, und es ist nicht zu zweifeln, daß ihm gewaltige neue Absatzgebiete zufallen werden, beispielsweise aus der Glas-, Porzellan- und Metallindustrie, sobald es erst gelungen sein wird, die leichtbrennbare Nitrocellulose durch andere, schwerer brennbare, aber sonst gleichwertige Verbindungen zu ersetzen. Insbesondere sind aus den Acetylestern der Cellulose Produkte hergestellt worden (Cellon, Sicoid u. s. w.), die ähnliche Eigenschaften wie Celluloid besitzen, aber dagegen nur sehr schwer entflammbar sind. Über ihre Herstellung s. Acetylcellulose, Bd. I, 116 und Cellon, Bd. III, 120. Diese Produkte sind weniger elastisch als Celluloid, besitzen aber sonst fast gleiche Festigkeitseigenschaften. Trotz ihres etwa 2fach höheren Preises haben sie wegen ihrer Unentflammbarkeit, besonders in Frankreich, das Celluloid in der Puppen-, Galanterie- und Haarschmuckindustrie ziemlich verdrängt.

Andere, außerhalb der Cellulosetechnik liegende Ersatzstoffe sind noch zu erwähnen, die teilweise sich ein bedeutendes Arbeitsfeld erobert haben, aber keineswegs die universale Verwendungsfähigkeit zeigen wie Celluloid. Es sind dies die mit Formalin gehärteten Caseinpräparate, die als Hornersatz zu Drechslerarbeiten viel Anklang finden; aber sie leiden sämtlich unter dem Übelstande, nicht

so leicht plastisch zu werden wie Celluloid, geringere Festigkeit und Elastizität und starkes Quellen in Wasser zu besitzen (vgl. Galalith). Die Kondensationsprodukte aus Formaldehyd und Phenol, wie Bakelit (s. Bd. **II**, 58) und andere Kunstharze (s. d.), zeigen viele wertvolle Eigenschaften; sie sind kaum brennbar, widerstandsfähig gegen starke und heiße Säure und können in allen Farben und absolut klar und durchsichtig hergestellt werden; aber die farblosen und zartfarbigen Produkte werden nach einiger Zeit durchweg rot und riechen etwas nach Phenol. Bei den Kunstharzen aus Harnstoff fällt zwar dieser Nachteil fort, aber die Bearbeitung aller Kunstharze ist viel weniger einfach als die des Celluloids; sie weisen auch nicht die Elastizität und Zähigkeit dieses Materials auf, lassen sich nicht pressen, schweißen oder kleben, noch können die Abfälle wieder zu neuem Stoff Verwendung finden.

Wirtschaftliches und Statistik.

Deutsche Exportzahlen (in *dz*)

	1913	1922	1923	1924	1925
Gummiwäsche	4 274	303,00	104,00	296,00	–
Elfenbein in Platten und Stäben und Nachahmungen davon	360	4,59	8,44	11,9	–
Waren aus Elfenbein oder Nachahmungen davon	100	79,33	85,17	51,40	–
Schildpatt in Platten oder Nachahmungen davon	5 528	87,78	76,55	105,81	–
Waren aus Schildpatt oder Nachahmungen davon	55	31,53	10,91	4,98	–
Zellhorn (Celluloid)	28 576	12 686,00	11 239,00	17 632,00[1]	19 813[2]
Davon nach: Großbritannien	2 393	2 135,00	3 035,00	5 098,00	6 833
Italien	2 169	1 759,00	1 252,00	2 839,00	2 369
Österreich	9 953	3 097,00	1 765,00	2 203,00	1 613
Tschechoslowakei	–	1 777,00	1 970,00	2 652,00	3 412
Ostpolen	–	793 00	762,00	787,00	242
Übrige Länder	–	1 664,00	1 455,00	4 053,00	–

Holland:[3] Einfuhr 1924 . 58 *t* 1925 . . . . . . 52 *t*
Ausfuhr 1924 . . . . . . 100 „ 1925 . . . . . . 131 „

Japan: Der Wert der Ausfuhr an Celluloidwaren betrug 1924 3,7 Million. Yen und 1925 5,1 Million. Yen.

Österreich: Einfuhr[4] 1924 . . . . 236,5 *t* 1925 . . . . . 164,3 *t*
Ausfuhr 1924 . . . . 200,9 „ 1925 . . . . . . 57,1 „

Polen: Einfuhr 1926 148,5 *t* Ausfuhr 1926 18,1 *t*

Schweden: Einfuhr 1924 308 *t* 1925 362 *t*

Spanien: Einfuhr 1926 etwa 300 *t*, davon je 25% aus England und Deutschland, 35% aus Frankreich und 15% aus der Schweiz.

Tschechoslowakei: Einfuhr[5] 1924 77 *t* 1925 127 *t*

Vereinigte Staaten: Ausfuhr 1924 2 Million. lbs., 1925 2,46 Million. lbs. im Werte von 2,08 Million. $.

Die Weltproduktion an Rohcelluloid dürfte etwa 40 000 *t* im Werte von etwa 200 Million. M. betragen, davon erzeugen die Vereinigten Staaten in 4 Fabriken etwa 12 000 *t* (nach *Chem. Ind.* **1926**, 266 sogar 20 000–30 000 *t*); Deutschland in 9 Fabriken 10 000–15 000 *t*; Frankreich in 2 größeren Fabriken etwa 2500 *t*; Japan in 2 und England in 1 Fabrik je etwa 2000–3000 *t*; Italien in 1 Fabrik etwa 600 *t*, ferner sind in der Schweiz, Holland und Rußland je 1 Fabrik, die weniger als je 500 *t* jährlich erzeugen. Die übrigen Länder führen infolge des Staatsmonopols für die Herstellung und Verarbeitung von Nitrocellulose meist nur Rohcelluloid ein, um es zu Waren weiterzuverarbeiten. Eine nur schätzungsweise Angabe der Mengenwerte der jährlich in den einzelnen Ländern zur Verarbeitung und zum Verkauf gelangenden Celluloidartikel und Waren ist nicht möglich, da eine Menge kleinerer Verwendungsgebiete für sich allein nicht zu fassen ist, die jedoch zusammengenommen respektable Quantitäten verbrauchen und entsprechende Werte erzeugen; so verbrauchen Celluloid in bedeutenden Quantitäten beispielsweise die chemische Industrie zu säurebeständigen Apparaturen, die Ausrüstungsindustrie zur Herstellung von Avivagen, Kunstleder und ähnlichen Stoffen, die elektrotechnische Industrie zu Akkumulatoren, Isolierungen und Preßteilen, die Bekleidungs- und Lederindustrie zu Knöpfen, Schuhkappen, Ösen und Spangen, die Maschinenindustrie als Glasersatz für Automobile, die Handwerkerei für Beschläge an Türen und Tapetenersatz u. s. w. Man wird nicht fehlgreifen, wenn man den Wert der 1913 in Deutschland hergestellten Celluloidwaren

[1] Wert 8,67 Mill. M. – [2] Wert 11,02 Mill. M.
[3] Rohcelluloid und Abfälle. [4] Fast ausschließlich aus Deutschland. [5] Etwa 2/3 aus Deutschland.

auf 120 Million. RM. einschätzt und im Jahre 1927 zu etwa 100 Million. RM. Ein Kriterium für die Fortschritte eines Industriezweiges liefert des ferneren die Beobachtung der Gestehungs- und Verkaufspreise. Im Jahre 1894 kostete 1 *kg* poliertes Celluloid von nicht unter 1 *mm* Stärke etwa 12 M.; im Jahre 1914 betrug der Verkaufspreis vom gleichen Material etwa 4 M. pro 1 *kg*, im Jahre 1927 infolge höherer Rohmaterial- und Fabrikationsspesen im Durchschnitt 5 M. Der Preisrückgang ist neben dem Zurückgehen des Campherpreises vor allem dem inneren rationellen Ausbau der Anlagen, der Verbilligung in der Herstellung der Grundprodukte und Ersparnissen an Material und Abfällen und an Arbeitskräften zu danken, nicht an Arbeitslöhnen. Leider hat sich als Kriegsfolge die Lage der gesamten europäischen Celluloidindustrie gewaltig verschlechtert; in Europa wird kaum noch eine Rohcelluloid- und Celluloidwarenfabrik mit nennenswertem Nutzen arbeiten; der Absatz ist teils infolge der eingetretenen Verarmung der europäischen Völker, teils durch Änderung der Frauenmode schätzungsweise auf die Hälfte zurückgegangen; dagegen entwickelte sich die Celluloidfabrikation in den Vereinigten Staaten um so günstiger.

Literatur: L. E. ANDÈS, Celluloid und seine Verarbeitung. A. Hartlebens Verlag, Wien und Leipzig. — G. BELTZER, Les colloides cellulosiques. *Moniteur*, Mars 1910. — BLÜCHER, Plastische Massen. Leipzig 1928. — FR. BÖCKMANN, Le Celluloid. Dunod et Pinat, Paris. — FR. BÖCKMANN, Das Celluloid. A. Hartlebens Verlag, Leipzig und Wien. — G. BONWITT, Das Celluloid. Union, Deutsche Verlagsgesellschaft, Berlin 1912. — CLÉMENT und RIVIÈRE, Die Cellulose. Deutsche Bearbeitung von BRATRING, Berlin 1923. Springer. — J. ERTEL, Die volkswirtschaftliche Bedeutung der technischen Entwicklung der Celluloidindustrie. Dr. W. Klinkhardt, Leipzig 1909. — S. FEITLER, Das Celluloid und seine Ersatzstoffe. Wien 1912. — HASSACK, Celluloid und Galalith. — HASSACK, Über Celluloid und verwandte Erzeugnisse. — HESSLACHER, Über Celluloid und seine Verarbeitung. — W. MAIN, Le Celluloid et ses succédanés, Encyclopédie Scientifique des Aides Mémoire. Paris. — B. M. MARGOSCHES, Einiges über das Celluloid. Steinkopf & Springer, Dresden 1906. — MASSELON, ROBERTS und CILLARD, Le Celluloid. Paris 1910. — PARKERT, Die Irisationstechnik mit ihrer Anwendung auf Glas, Metall, Kunsthorn, Celluloid, Steinnuß, Papiermaché, Porzellan u. s. w. Verlag „Die Perle" 1924, Naunhof bei Leipzig. — C. PIEST, E. STICH und W. VIEWEG, Das Celluloid. Halle 1913. — SCHRIMPFF, Nitrocellulose. Lehmann, München. — BERSCH, Cellulose, Celluloseprodukte und Kautschuksurrogate. Hartleben, Berlin und Leipzig. — C. G. SCHWALBE, Die Chemie der Cellulose. Gebrüder Borntäger, Berlin. — L. TURIN, Les dérivés industriels de la Nitrocellulose et le celluloid. — A. WINZER, Papiermaché und Celluloid. Friedr. Voigt, Leipzig 1907.

Zeitschriften: Le Caoutchouc et la Guttapercha. Par A. D. Cillard fils, Paris. — Celluloidindustrie, Beilage zur Gummizeitung. Berlin. — *Kunststoffe*. J. F. Lehmanns Verlag. München. — *Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* J. F. Lehmanns Verlag. München. *Richard Müller.*

Celluloidfarbstoffe (*I. G.*) dienen zum Färben von Celluloid.

Hierhin gehören: Celluloidblau grünlich trocken, trocken, -bordeaux trocken, -braun trocken, -carmin trocken, -gelb trocken, -scharlach trocken, -schwarz trocken, -weiß trocken und trocken neu. *Ristenpart.*

Cellulose ist, allgemein gesprochen, eine im Pflanzenreich außerordentlich verbreitete Gerüstsubstanz, die, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehend, sich im Vergleich zu anderen Pflanzenbestandteilen durch verhältnismäßig hohe Widerstandsfähigkeit gegen hydrolysierende Agenzien (Säuren und Basen) und Oxydationsmittel auszeichnet.

Unter Cellulose im wissenschaftlichen Sinn versteht man die Baumwollcellulose; sie allein ist genauer studiert. Die Eigenschaften weiterer Cellulosearten lassen sich vorläufig nur durch Vergleich mit denen der Baumwollcellulose ausdrücken. In der Papierindustrie bezeichnet man mit Cellulose häufig die aus den Hölzern abgeschiedenen Cellulosearten, im Gegensatz zu Baumwoll-, Leinen-Cellulosen u. dgl. Aus den angeführten Gründen wäre es zweckmäßig, den Begriff „Cellulose" auf Baumwollcellulose zu beschränken und die zahlreichen weiteren Cellulosearten als „Zellstoffe" zu bezeichnen. Von einer solchen zweckmäßigen Abgrenzung der Bezeichnungen ist man aber noch weit entfernt. Indem man Cellulose mit Zellstoff verdeutscht hat, spricht und schreibt man auch Zellstoff, wenn Baumwollcellulose gemeint ist.

Vorkommen in der Natur. — Cellulosearten: Die Cellulosen kommen in der Natur (im Pflanzenreich; im Tierreich sind sie selten) nicht in reinem Zustande, sondern beladen mit mehr oder weniger verschiedenartigen Fremdstoffen („Inkrusten") vor. Die Cellulosen müssen aus diesen rohen Pflanzenstoffen erst durch saure oder alkalische Aufschließverfahren abgeschieden werden. Es ist noch nicht aufgeklärt, ob diese Inkrusten mit der eigentlichen Cellulose chemisch verbunden, aus dieser durch chemische Umwandlungsvorgänge entstanden sind oder ob die Cellulose lediglich mit diesen imprägniert ist.

Die Cellulose tritt im Pflanzenreich in sehr verschiedenen Formen, vorzugsweise faserig ausgebildet, in den höheren Pflanzen auf. Für eine chemisch-technologische Betrachtung kann man als die wichtigsten Cellulose liefernden Pflanzen die Samenhaare und Bastfasern liefernden Pflanzen, die Gräser (z. B. Stroh, Bambus, Esparto) und die eigentlichen Hölzer nennen. Diese verschiedenen Formen des Vorkommens faserig ausgebildeter Cellulose unterscheiden sich einmal durch die Mengenanteile der vorhandenen Cellulose, dann aber auch nach Art und Menge der vorhandenen Begleitstoffe, unter denen die sog. Hemicellulosen (verhältnismäßig leicht hydrolysierbare Polysaccharide mit einem 5 oder 6 Kohlenstoffatome enthaltenden Molekülkomplex bzw. zuckerähnliche Stoffe) und das Lignin die wesentlichste Rolle spielen. Das Lignin ist bis heute noch nicht enträtselt; wahrscheinlich ist in ihm eine aromatische Komponente mit einem aliphatischen Komplex verbunden. Auf der geringeren Widerstandsfähigkeit des Lignins und der Hemicellulosen gegenüber chemischen Agenzien (Hydrolyse, Oxydation) im Vergleich zur Cellulose beruht die sog. Aufschließung der pflanzlichen Rohfaserstoffe, d. h. die Auflösung der Inkrusten, wobei eine mehr oder weniger reine Cellulose erhältlich ist.

Nach älteren Anschauungen von CROSS und BEVAN, denen übrigens noch heute viele Forscher zuneigen, wird chemische Verbindung zwischen Cellulose und den inkrustierenden Stoffen angenommen. CROSS und BEVAN haben deshalb s. Z. (1903) folgende Cellulosearten unterschieden: Lignocellulosen, Pectocellulosen, Mucocellulosen, Adipo- und Cutocellulosen. Die Lignocellulosen sollen eine chemische Verbindung von Lignin mit Cellulose sein, die Pectocellulosen eine solche von Pektin mit Cellulose. Die Mucocellulosen entsprechen den Pflanzenschleimen, die Adipo- und Cutocellulosen endlich setzen die äußeren Fett- und wachshaltigen Oberschichten der Pflanzenorgane (z. B. Kork, Cuticula der Baumwollfaser) zusammen. Unter diesen Cellulosearten sind von besonderer Bedeutung die faserigen Ligno- und Pectocellulosen, da mit dem Begriff Cellulose für Naturprodukte gleichzeitig der Begriff „Faser“ verknüpft ist.

Der Name Lignocellulosen soll ausdrücken, daß solche Stoffe die Hölzer zusammensetzen. Es sind aber nicht die Hölzer allein, sondern noch viele andere Pflanzenfasern, welche die charakteristischen Reaktionen der Lignocellulosen geben. Als solche können eine große Reihe von Farbreaktionen gelten, unter denen die Gelbfärbung mit Anilinsalzlösung und die Rotfärbung mit Salzsäure-Phloroglucin am häufigsten zur Erkennung der „Verholzung“ angewendet werden. Völlig zuverlässig sind diese Reaktionen nicht, da z. B. halbgebleichte Jutefaser die Phloroglucin-Rotfärbung nicht gibt, obwohl die Faser noch stark verholzt ist. Behandlung der Faser mit Permanganat, dann Salzsäure, dann Ammoniak (MÄULEs Reaktion) ruft auch bei solchem Material noch Rotfärbung hervor. Diese Reaktion hat sich aber nach neuesten Erfahrungen auch nicht in allen Fällen als zuverlässig erwiesen. — Rotbraune bis rote Töne erhält man in diesen Zweifelsfällen bei der Behandlung mit Chlorgas, darauffolgend mit Natriumsulfit, eine Reaktion, die zugleich die beste Analysenmethode für Zellstoffbestimmung in Holz darstellt, indem der größte Teil der Nichtcellulose weggelöst wird. Als wissenschaftlich einwandfrei für den Begriff der Verholzung ist die Methylbestimmung mit Jodwasserstoff. Nur verholzte Fasern enthalten erhebliche Mengen von Methyl. Man kann sagen, die Lignocellulosen enthalten Anhydride von Zuckern, Cellulose und das „eigentliche Lignin“, die schon erwähnte rätselhafte Substanz. Von charakteristischen Reaktionen der Lignocellulosen wäre noch zu sagen, daß sie nicht nur mit Phloroglucin Färbungen geben, sondern solches etwa proportional der Ligninmenge adsorbieren, daß sie bei der trockenen Destillation Methylalkohol abspalten, sich in Kupferoxydammoniak nicht oder nur teilweise lösen und schweflige Säure bzw. Sulfite addieren, eine Addition, die, unter Druck vorgenommen, zur Lösung oder Zerstörung der Nichtcellulose führt. Als typische Lignocellulosen mögen genannt sein die Hölzer

und die Jute. Zahlreiche weitere Rohfasern zeigen Verholzung; aber sehr häufig tritt die Menge der verholzenden Substanz zurück, und andere Inkrusten walten vor.

Für die Pectocellulosen, als deren Typ die Leinen- oder Flachsfaser gelten kann, ist charakteristisch der Gehalt an Pektinstoffen. Diese (s. auch Pektine) von EHRLICH neuerdings genauer erforschten Stoffe schwachsaurer Natur, komplizierte Gebilde aus zuckerartigen Stoffen (Araban) und Galakturonsäure in Veresterung mit Methylalkohol, zeichnen sich durch stark kolloide Eigenschaften aus. Neben dem Flachs wäre der Hanf zu nennen; ja auch die Baumwollfaser wird von manchen Forschern den Pectocellulosen zugerechnet.

Auf der Grenze zwischen Ligno- und Pectocellulosen stehen die Gräser, wie Getreidestroh, Esparto und Bambus. Sie zeigen Verholzung; jedoch tritt diese gegenüber anderen Inhaltsstoffen der rohen Fasern zurück, Inhaltsstoffen, die als Pflanzengummi (Anhydride von Pentosen und Hexosen, sog. Pentosane und Hexosane), von anderen als Pektin oder als Gemenge von Pflanzengummi und Pektin gedeutet werden.

Über einzelne dieser Rohcellulosen, wie auch über die daraus abgeschiedenen reineren Cellulosen wird unter den Stichworten: Holz, Holzzellstoffe, Chinagras, Flachs, Stroh, Strohzellstoffe noch Näheres mitgeteilt werden.

Reindarstellung. Als reinste Baumwollcellulose (SCHWALBE, *Färb. Ztg.* 24, 431 [1913]) wird vielfach Verbandwatte und Filtrierpapier angesehen. Da jedoch Verbandwatte meist Fettsäuren oder Mineralsäuren enthält und fast stets überbleicht ist, da Filterpapier häufig nicht nur Baumwollfasern, sondern auch Flachsfasern enthält, aus alten abgenutzten Geweben stammend, dazu auch überbleicht und durch energische Säurebehandlung — zwecks Erzielung möglichster Aschefreiheit — geschädigt ist, können diese Materialien nicht als rein gelten. Eine große Reihe von Widersprüchen im chemischen Verhalten der Cellulose klärt sich sofort, wenn man die Vorbehandlung berücksichtigt, die das Material erfahren hat. Im allgemeinen läßt sich sagen: Alkalische Vorbehandlung macht empfindlich gegen Säuren, saure Vorbehandlung schwächt die Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien. Cellulose, durch schonendste Behandlung aus Rohbaumwolle erhalten, weicht in ihren Eigenschaften nicht unerheblich von denen der gewöhnlichen sog. „reinen" Cellulose — Filtrierpapier und Verbandwatte — ab. Die Reinigung der Rohbaumwolle kann durch Abkochen mit einer Harzseife enthaltenden, schwachen (1%igen) Ätznatronlösung mit nachfolgender Natriumhypochloritbleiche geschehen. Dieses Verfahren von SCHWALBE-ROBINOFF ist von einer Kommission, welche von der AMERIKANISCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT eingesetzt wurde, weiter ausgearbeitet worden. Sehr rein sind übrigens auch gewisse Nitrierbaumwollen des Handels und das für Alizarinrotfärberei bestimmte Baumwollgewebe. Die Reinheit solcher Baumwollcellulose kann im wesentlichen nur an sozusagen negativen Eigenschaften aus ihren „Konstanten" erkannt werden. Reinste Cellulose sollte nahezu aschefrei sein, ein sehr geringes Reduktionsvermögen gegenüber FEHLINGscher Lösung besitzen, möglichst wenig von Säuren hydrolysiert werden, beständig gegen Alkali und nahezu frei von Stickstoff und Fett sein.

Analyse. Bezüglich der analytischen Methoden, nach welchen der Reinheitsgrad einer Cellulose geprüft wird, kann folgendes kurz gesagt werden: Die Aschebestimmung und diejenige von Harz, Fett und Wachs geschieht in üblicher Weise. Charakteristisch für die Prüfung auf Reinheit ist die Bestimmung des Pentosans. Die Cellulose wird mit 13%iger Salzsäure nach TOLLENS erhitzt, das entstehende Furfurol abdestilliert und mit Phloroglucin-Salzsäure gefällt. Aus der Menge des Fällproduktes wird die Menge Furfurol bzw. Pentosan berechnet. Bei unreinen Cellulosen wird auch der Grad der Verholzung, der sog. Aufschlußgrad bzw. das Lignin bestimmt. Durch Behandlung mit 79%iger Schwefelsäure oder 41%iger Salzsäure können die Cellulose und die Hemicellulosen

in Lösung gebracht werden, während das Lignin als unlöslicher Rückstand verbleibt. Üblich ist ferner die Bestimmung der sog. α-Cellulose. Der bei einer halbstündigen Maceration mit 17,5%iger Natronlauge ungelöst verbleibende Faseranteil wird quantitativ bestimmt. Die Waschwässer scheiden beim Ansäuern mit Essigsäure einen Niederschlag aus, der als sog. β-Cellulose quantitativ bestimmt wird. Der in Lösung gehende Anteil der Cellulose endlich wird als γ-Cellulose bezeichnet. Die eben erwähnte Bestimmungsmethode ist für Holzzellstoff gebräuchlich. Bei Baumwollcellulose wendet man häufig noch eine Behandlung mit 10%igem Alkali, kalt oder kochend, an, unter Bestimmung des Gewichtsverlustes.

Von großer Bedeutung für die Reinheit einer Cellulose ist die Bestimmung der sog. Kupferzahl nach SCHWALBE. Wird eine Cellulose mit FEHLINGscher Lösung gekocht, so fällt Kupferoxydul nach Maßgabe der in der Cellulose enthaltenen reduzierenden Stoffe aus. Wird dieses Kupferoxydul auf Kupfer und auf 100 *g* Cellulose umgerechnet, so hat man die Kupferzahl. An der Höhe der Kupferzahl kann man erkennen, ob eine Cellulose einen fehlerhaften Reinigungsprozeß durchgemacht hat. Übermäßige Beanspruchung mit Säure bei der Aufschließung oder mit Oxydationsmitteln bei der Bleiche geben sich durch Erhöhung des Reduktionsvermögens zu erkennen. — Neben der Bestimmung der Kupferzahl ist die Bestimmung des Quellgrades von erheblicher Bedeutung, insbesondere für die Brauchbarkeit der Cellulose bei der späteren Verarbeitung auf chemischem Wege. Man kann den Quellgrad nach SCHWALBE an der Aufnahme von Kupfer (Cellulosezahl) aus alkalischer Lösung in der Kälte ermitteln oder, wenn die Faser in Form von Pappen vorliegt, die Menge Wasser bestimmen, welche von der Faser festgehalten wird. Gewissermaßen eine Überprüfung der nach den eben beschriebenen Methoden gewonnenen Ergebnisse stellt die Bestimmung der Viscosität von Celluloselösungen dar. Man kann die Cellulose entweder in Kupferoxydammoniak lösen oder mit Alkali und Schwefelkohlenstoff in Viscose überführen. Je weniger eine Cellulose im Aufschließungsprozeß geschädigt ist, umso höher ist im allgemeinen die Viscosität der Lösung.

Standardcellulosen. Man hat sich bemüht, für wissenschaftliche Zwecke eine sog. Standard-Baumwollcellulose zu schaffen. Die, wie oben erwähnt, dargestellte reinste Baumwollcellulose wird in ihren Eigenschaften als Standard für wissenschaftliche Untersuchungen angesehen. Um den Forschern völlig einheitliches Material aus ein und derselben Ernte zur Verfügung stellen zu können, läßt die AMERIKANISCHE CHEMISCHE GESELLSCHAFT mehrere 100 *kg* Rohbaumwolle auf reinste Baumwollcellulose verarbeiten. Sie enthält nach CORREY und GRAY (*Journ. Ind. engin. Chem.* **16**, 1136 [1924]) etwa 0,26% Asche, Spuren Harz, Fett, Wachs, 99,84% α-Cellulose, 0,17 Kupferzahl, 0,28 Cellulosezahl. Neben einem Standard für wissenschaftliche Untersuchungen sind nach SCHWALBE (*Papierfabrikant* **1926**, 769ff) Standardcellulosen für technische Cellulosetypen wünschenswert. Das Ausgangsmaterial für Nitrocellulose, Acetylcellulose, Viscose u. s. w. hat seine spezifischen Kennziffern, über deren Grenzzahlen erst jedoch noch Vereinbarungen zu treffen wären.

Physikalische Konstanten. Die Cellulosen bzw. Zellstoffe sind bei gewöhnlicher Temperatur feste Kolloide von schon makroskopisch erkennbarem, faserigem Bau. Sie treten entweder in festem Aggregatzustande oder in kolloiden Lösungen auf. Das durchschnittliche *spez. Gew.* der Zellstoffe beträgt 1,5. Für Baumwolle wird 1,27, für Flachs 1,45, für reine Cellulose in Wasser 1,61, in Alkohol und Benzol 1,56—1,58 angegeben.

Die Zellängen sind sehr verschieden. Während bei Baumwollcellulose die Zellen durchschnittlich 1—5 *cm* lang und 0,012—0,04 *mm* breit sind, haben Nadelholzzellstoffe eine Länge von nur 1—4 *mm*, eine Breite von 0,025—0,07 *mm*, Laubzellstoffe etwa 0,2—1 *mm* Länge und 0,01—0,04 *mm* Breite. Unter dem Mikroskop

ist der faserige Bau natürlich genauer zu erkennen; die einzelnen Faserarten können durch charakteristische anatomische Merkmale, insbesondere bei Ausfärbung der mikroskopischen Präparate, voneinander unterschieden werden.

Das Verhalten der Zellstoffe bei mechanischer Beanspruchung der Einzelfasern (Zerreißfestigkeit) ist für die langen Baumwollfasern sowie für Leinen, Hanf, s. d., genau bekannt, bei den kurzen Holzzellstoffen aber schwierig zu messen und daher noch ungenügend erforscht. Die Härte der Zellstoffasern ist gleich der des Muscovits, also = 2,5 der MOHSschen Skala. Zellstoffe lassen sich durch hohen Druck zu einer hornartigen Masse zusammenpressen. Sie besitzen also eine gewisse Formbarkeit. Bei schwachen Drucken zeigen sie eine erhebliche Elastizität, wobei allerdings wohl der Luftgehalt der Fasern die Hauptrolle spielt. Durch Quetschung zerfallen die Faserzellen an den Enden in Fibrillen, wenigstens die Bastfasern (Leinen, Hanf) und Baumwolle.

Von Wasser werden Zellstoffe leicht benetzt. Von wässerigen Lösungen wird vielfach Wasser rascher adsorbiert als der gelöste Stoff; der Wasserdampf der Luft wird von den Zellstoffen gierig aufgenommen. Der normale Wassergehalt, die Hygroskopizität, schwankt mit der Luftfeuchtigkeit. Bei normaler Luftfeuchtigkeit (60%) beträgt er für Baumwollcellulose 6—8%, für Holzzellstoffe 8—12%. Die Zellstoffe quellen durch Wasser in flüssiger oder Dampfform. Werden sie in Berührung mit Wasser kräftiger mechanischer Bearbeitung, etwa im Holländer, unterzogen, so wächst mit zunehmender Zerkleinerung die Hygroskopizität. Besonders stark zeigt sich diese Veränderung bei gewissen MITSCHERLICH-Zellstoffen, die zur Herstellung von Pergamentersatz und Pergamyn dienen. In einem mit Wasserdampf gesättigten Raum sind die Wassergehalte erheblich höher. Für Baumwolle z. B. 20,99, für Flachs 13,9%. Die Zellstoffe besitzen eine beträchtliche Capillarität und damit gute Filtrier- und Saugfähigkeit, die an einzelnen Zellstoffasern nicht, wohl aber bei Löschpapieren gemessen ist. Gleiches gilt von der Diffusion und Osmose, deren Grad aber nur nach Formung der Fasern zu Papierblättern studiert werden kann.

Die spezifische Wärme der verschiedenen Faserstoffe schwankt um den Wert 0,32; die reinste Baumwollcellulose hat den niedrigsten Wert 0,319, die verholzte Faser 0,327. Die Wärmeleitfähigkeit der verschiedenen Zellstoffe ist nicht wie bei den Metallen umgekehrt proportional der spezifischen Wärme. Die Wärmeleitfähigkeitszahlen weichen erheblich voneinander ab; die Wärmeleitfähigkeit ist nicht nur abhängig von der Substanz des Stoffes, sondern auch von der eingeschlossenen Luft. Für Baumwolle wird die Wärmeleitfähigkeit zu 0,054 angegeben. Die Wärmeleitung ist in der Richtung der Fasern größer als senkrecht dazu. Die Zellstoffe sind brennbar. Bei etwa 150° beginnt die Zersetzung; der Heizwert beträgt für Baumwollcellulose 4188 *Cal.*, für Fichtenzellstoff 4170, für Buchenzellstoff 4350 *Cal.*

Die optischen Eigenschaften der Zellstoffe sind anscheinend nur bei der Baumwollcellulose genauer erforscht. Je nach der Dicke der Zellwandungen sind die Zellstoffasern durchscheinend. Infolge der lufterfüllten Hohlräume erscheinen sie, sofern es sich nicht um natürlich oder künstlich gefärbte Zellstoffe handelt, sondern um gebleichte, weiß im auffallenden Licht. Die Naturfarbe der Zellstoffe ist gelb, braun, grau, im gebleichten Zustande von gelblichem oder bläulichem Weiß. Baumwollcellulose zeigt starke Doppelbrechung (Anisotropie), ist optisch positiv und sieht im Polarisationsmikroskop meist gelb aus; Nitrocellulose ist optisch negativ und zeigt im Polarisationsmikroskop blaue Farbe. Mit steigendem Stickstoffgehalt sinkt der Grad der Doppelbrechung, nimmt bei einer gewissen Stufe den Wert Null an, um dann wieder anzusteigen.

Ultraviolettes Licht greift die Baumwollcellulose unter Bildung von Oxycellulose an. Die Cellulose wirkt im Vakuum unter Quecksilberbestrahlung reduzierend und wird dabei selbst oxydiert. Ultraviolettes Licht erzeugt Fluorescenz

im Papier und damit also auch in Zellstoffasern. Die Intensität der Fluorescenz wechselt mit der Art der Faser und ihrer Herrichtung. Durch mäßige Acetylierung wird die Fluorescenz verstärkt, ebenso durch Behandlung mit *konz.* Schwefelsäure (Pergamentisierung). Nitrierte Cellulose weist keine Fluorescenz auf, auch fehlt solche im allgemeinen bei verholzten Fasern. Unter bestimmten Umständen tritt sie bei Sulfitzellstoffen auf. Von radioaktiven Strahlen werden die Zellstoffe durchdrungen. Länger dauernde Einwirkung der Strahlen ruft Bräunung und völlige Zermürbung hervor. Für Kathodenstrahlen sind die Zellstoffe durchlässig.

Im trockenen Zustande sind die Zellstoffe schlechte Elektrizitätsleiter, sehr gute dagegen im feuchten Zustande. In wässeriger Aufschlämmung werden durch den elektrischen Strom die Zellstoffteilchen an die Anode geführt. Die Zellstoffe sind in Berührung mit Wasser negativ geladen. Die Durchschlagsfestigkeit und das Isolationsvermögen sind im völlig trockenen Zustande sehr groß. In der Form von Papier finden daher die Zellstoffe umfangreiche Anwendung in der Kabelindustrie. Die Dielektrizitätskonstante der Baumwollcellulose ist bei 20° 6,7, bei 70° 7,6; die elektrische Festigkeit beträgt etwa 500000 *V.*

Chemisches Verhalten. Bei lang andauernder Einwirkung von Licht, Luft und Feuchtigkeit setzt eine Oxydation ein, die bis zur völligen Aufzehrung der organischen Substanz führen kann. Außer Oxycellulosen werden zunächst Gase und humusartige Stoffe gebildet, Zersetzungsreaktionen, die durch Gegenwart von Metallsalzen und durch Anwesenheit von Mikroorganismen katalytisch beschleunigt werden. Mikroorganismen können auch bei Luftabschluß Zersetzungen hervorrufen. Neben Wasserstoff werden Kohlensäure, Essigsäure und Buttersäure gebildet. Werden diese Fettsäuren durch Basen abgestumpft, so tritt Methanbildung ein. Der Vergärung voraus geht eine Aufspaltung zu Cellobiose; die Hydrolyse wird durch ein Ferment, die Cellulase, bewirkt.

Gegen Wärmezufuhr ist reine Baumwollcellulose bis gegen 150° beständig; oberhalb dieser Temperatur tritt Gilbung, Bräunung, schließlich tiefgreifende Zersetzung auf. Eine bei 100° erfolgende Gilbung bei kürzerem Erhitzen (bis zu 8^h etwa) ist auf Gegenwart von Verunreinigungen, insbesondere von Oxycellulosen, zurückzuführen. Scharf bei 100° getrocknete Baumwolle weicht in ihrem Färbevermögen etwas von der nicht getrockneten ab (Verringerung des Färbevermögens); auch ist die Feuchtigkeitsaufnahme bei der scharf getrockneten etwas geringer als bei der mäßig warm getrockneten Cellulose. Erst bei 125° entweichen die letzten Spuren von Wasser (Ost). Diese Temperatur, bei kurzer Einwirkung unschädlich, kann zur Verkohlung führen, wenn monatelange Einwirkung in Frage kommt.

Bei der trockenen Destillation, einem exothermen Vorgang, werden vorzugsweise als Gase Kohlensäure und Wasserdampf gebildet. Im wässerigen Kondensat finden sich Essigsäure, Aceton, jedoch kein Methylalkohol, wofern es sich um wirklich reine (Baumwoll-) Cellulose handelt. Die Anwesenheit von Methylalkohol ist ein Anzeichen für das Vorhandensein von verholzten Bestandteilen. Der Rückstand der trockenen Destillation ist eine Kohle, die den natürlichen Kohlen vom Anthrazitcharakter in der Zusammensetzung entspricht.

Das Verhalten an feuchter Luft ist oben schon geschildert. Das Verhalten im Wasser ist ebenfalls schon erwähnt; über die Quellung vergleiche man den Abschnitt über das kolloid-chemische Verhalten. Kochendes Wasser verändert (vergrößert) das Anfärbevermögen gegen substantive Farbstoffe. Zugleich tritt eine gewisse Formbarkeit der Faser auf, die jedoch weit geringer ist als bei der Wollfaser. In noch stärkerem Maße wirkt Wasserdampf, der nach Justin-Mueller die Faser in eine Art Gelzustand versetzt, so daß auf Baumwollgewebe aufgedruckte Farbstoffe besonders gut in einem solchen Dämpfprozeß fixiert werden. Längeres Dämpfen unter Druck schwächt jedoch die Faserfestigkeit. Diese Schwächung wird wohl auf Oxydation zurückzuführen sein, indem der Wasserdampf fast niemals völlig luftfrei ist.

Wird Cellulose mit Wasser unter höherem Druck erhitzt, so entsteht bei 200° etwa Hydrocellulose. Diese Bildung von Hydrocellulose findet jedoch nur statt, wenn unreine Cellulose angewendet wird; bei sehr reinem Material tritt sie nur in ganz geringem Grade auf (SCHWALBE und ROBINOFF, *Ztschr. angew. Chem.* **24**, 256 [1911]). Bei noch höheren Temperaturen (340°) wirkt Wasser verkohlend (BERGIUS, *Journ. Soc. chem. Ind.* **32**, 462 [1913]).

Die Mineralsäuren werden von der Cellulose aus verdünnter Lösung etwas adsorbiert; sie lassen sich nur schwer wieder mit Wasser völlig auswaschen. Verdünnte Mineralsäuren in der Kälte greifen reine Cellulose nur wenig an; unreine Cellulosen werden stärker angegriffen. Die in Lösung gehenden Substanzmengen — Abbauprodukte, sog. Cellulosedextrine nebst Spuren von Traubenzucker — sind geringfügig; die zurückbleibende Fasermasse zeigt aber Einbuße in ihrer Festigkeit durch Bildung von Hydrocellulose (s. u.), die gegenüber der Cellulose durch erhöhte Alkalilöslichkeit und ein deutliches Reduktionsvermögen charakterisiert ist. Beim Eintrocknen von Mineralsäuren in Cellulosematerialien tritt unweigerlich nach längerer oder kürzerer Zeit völliges Brüchigwerden „Zermürbung" ein. Mit zunehmender Temperatur steigert sich die Wirkung der Säure. Auch gasförmige Säuren: Halogenwasserstoff, Schwefeldioxyd, bewirken Hydrolyse und damit Zermürbung der faserigen Cellulosen (s. Carbonisation). Ähnlich wie Mineralsäuren rufen auch organische Säuren Hydrolyse hervor, mit Ausnahme der verdampfbaren Säuren, wie Essigsäure und Ameisensäure, die selbst in hoher Konzentration unschädlich sind, sofern nicht ein Katalysator Esterbildung bewirkt. Wie Säuren werden auch Phenolkörper, insbesondere Gerbstoffe adsorbiert, lassen sich jedoch mit viel Wasser wieder auswaschen. Konzentrierte Mineralsäuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure, rufen zunächst eine Quellung hervor, der die Bildung von Estern (Schwefelsäureester, Salpetersäureester) folgen kann. Neben den Estern entstehen sog. Cellulosedextrine, deren weiter fortschreitende Hydrolyse endlich zu Traubenzucker führt. Quantitative Umwandlung von Cellulose in Glucose ist möglich bei der Quellung mit *konz.* Schwefelsäure und nachfolgendem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder durch Anwendung hochkonzentrierter Salzsäure (41—42%ig) nach WILLSTÄTTER (s. Bd. **I**, 709). Die Quellung der Cellulose durch die *konz.* Säure ähnelt der Quellung, welche hochkonzentrierte Alkalien hervorrufen (s. u.); die Quellprodukte sind jedoch nicht identisch mit den durch Alkali erhältlichen. Schwefelsäure von 62,5% führt zur kolloidwasserlöslichen GUIGNET-Cellulose (SCHWALBE und LANGE, *Ztschr. angew. Chem.* **39**, 606 [1926]), Schwefelsäure von 69% zum „Amyloid", welches aber mit dem Stärke-Amyloid nicht identisch ist, Schwefelsäure von 78% zum „Pergament". Charakteristisch für die Einwirkung der 78%igen Schwefelsäure ist, daß die Fasern in schwefelsäurefeuchtem Zustande miteinander schon unter schwachem Druck verkleben, so daß nach dem Auswaschen eine durchscheinende hornige Masse von erheblicher Festigkeit, das Pergament (s. d. unter Papier), entsteht. Die Salpetersäure vermag bei einer Konzentration von 72% die Cellulosefaser wollähnlich zu machen, infolge einer auftretenden Schrumpfung und Aufrauhung. Bei der Schwefelsäure rufen höhere Konzentrationen als 78% augenblickliche Lösung hervor. Je reiner die Cellulose ist, umso hellfarbiger sehen diese Lösungen aus. Inkrusten rufen gelbe bzw. braune und schwarze Färbung hervor. Der Quellung durch Salpetersäure folgt bei länger andauernder Einwirkung und höherer Konzentration die Bildung des Salpetersäure-Esters.

Gegen verdünnte Alkalien ist reine Cellulose recht beständig; je nach der Konzentration erleidet sie eine schwache Quellung, die sich in erhöhter Hygroskopizität und stärkerem Aufnahmevermögen Farbstoffen gegenüber zu erkennen gibt. Mit höherer Konzentration der verwendeten Alkalilösung tritt auch Quellung ein, die in dem Intervall von 16—24% ihre Höchstwerte erreicht. Es bilden sich ein bzw. zwei Cellulose-Alkali-Verbindungen, $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH$ bei

16—24%iger Natronlauge, $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot 2\,NaOH$ bei 40%iger Lauge (VIEWEG). Die Baumwollfaser erleidet dabei eine eigenartige, höchst charakteristische Aufdrehung, eine Quellung in der Dicke, eine Schrumpfung in der Länge. Strecken während oder nach der Schrumpfung ruft bei langstapeligen Baumwollfasern Glanz hervor (s. Baumwolle, Bd. **II**, 148). Lang andauernde Berührung mit starker Lauge (16%ig) läßt die Fasern zu Bruchstücken zerfallen; eine Veränderung des Quellungsgrades zeigt sich in der Verringerung des Aufnahmevermögens für kalte FEHLINGsche Lösung. Diese Umwandlung ist von Auflösung geringer Mengen des Ausgangsmaterials begleitet. Eine geringfügige Lösung zeigt sich auch schon bei kurzer Berührung mit 16%iger Lauge. Die ungelöst bleibende Hauptmenge wird häufig, wie oben schon erwähnt, als α-Cellulose bezeichnet.

Heiße verdünnte Laugen lösen unter 135° nur bescheidene Beträge, reinste Baumwollcellulose vorausgesetzt; von unreiner Baumwolle weit mehr. Das Reduktionsvermögen nimmt mit der Temperatur und der Konzentration der Lauge bis 135° im allgemeinen zu; die entstehenden reduzierenden Stoffe (Hydrocellulosen?) erleiden wohl oberhalb dieser Temperatur Zersetzung, daher Wiederabnahme des Reduktionsvermögens. Bei Druckerhitzung muß 4%ige Lauge als die schädlichste Konzentration gelten, schwächere und stärkere Laugen sind harmloser. Über 135° wird Cellulose zu sehr erheblichen Beträgen, ja völlig gelöst.

Gegen Erdalkalien ist die Cellulosefaser vollständig beständig, so daß man Erdalkali zur Reinigung der Cellulose von Begleitsubstanzen, wie Hydro- und Oxycellulose, benutzen kann (SCHWALBE und BECKER, *Journ. prakt. Chem.* **100**, 19 [1919]). Pentosan, der häufigste Begleitstoff der Cellulose, wird allerdings von den Erdalkalien nur teilweise gelöst.

Gegenüber sauren Salzen verhält sich die Baumwollcellulose ganz wie gegen Säuren: es findet Hydrolyse statt. Gleiches gilt von leicht, etwa durch Hitze, zerfallenden Salzen, wie Aluminiumchlorid (Carbonisation). Verdünnte Neutralsalzlösungen, wie die Chloride und Sulfate, wirken auf die Cellulose nur insofern ein, als sie die Quellung der Cellulose vermindern und etwa kolloid gelöste Cellulose zur Koagulation bringen. Hydrolytisch leicht spaltbare Salze werden erheblich adsorbiert und fixiert. Freilich ist es nicht in allen Fällen sicher, ob die Adsorption (Fixierung) von der Faser selbst oder von ihren Verunreinigungen ausgeht. Beim Kupfersulfat z. B. ist nachgewiesen, daß mit zunehmender Reinheit der Baumwollcellulose die Menge des adsorbierten Salzes abnimmt. Die Größe der Adsorption (Fixierung) ist bald unabhängig von der Konzentration und Bewegung der Flüssigkeit, bald sind diese von größter Bedeutung. Es läßt sich ferner noch nicht erkennen, welchen Anteil die Mikrostruktur der Baumwollfaser auf den Adsorptionsvorgang mit nachfolgender Fixation hat; jedenfalls wird diese Struktur eine Rolle spielen. Amorphe Cellulose mit genau den gleichen Eigenschaften, wie sie der Fasercellulose zukommen, ist aber nicht bekannt; daher ist der Einfluß der Mikrostruktur vorderhand nicht der experimentellen Prüfung zugänglich. Wesentlich begünstigt werden die Fixationsvorgänge durch feuchte Wärme. Bei Temperaturen von 30—60° und hoher Luftfeuchtigkeit gehen Spaltungen, wie z. B. die des Alauns, weit rascher vor sich als bei hoher oder bei gewöhnlicher Temperatur und trockener Luft. Es ist deshalb durchaus nicht immer das Eintrocknenlassen der Fixierung günstiger, wie man aus der bei der Eintrockung zunehmenden Salzkonzentration schließen könnte.

Das Verhalten konzentrierter Salzlösungen ist wesentlich verschieden von dem eben geschilderten der verdünnten Lösungen. Einige solcher hochprozentigen Salzlösungen, wie die von Kaliumjodid, Kaliumquecksilberjodid, rufen bei der Baumwollcellulose eine Quellung hervor, ganz ähnlich der, die mit starken Alkalien oder Säuren erzeugt werden kann; mit Zinkchlorid und Calciumrhodanid kann in der Wärme sogar Lösung erzielt werden (Vulkanfiber, s. auch d.). Bei anderen

Salzlösungen ist eine gewisse Vorbehandlung erforderlich. Ist z. B. die Cellulose mit Salzsäure in Berührung gewesen, also wahrscheinlich teilweise hydrolysiert worden, so vermag sie sich in Calciumchloridlösung aufzulösen. Durch Erhitzen der Cellulose mit der Salzlösung unter Druck soll der Lösungsvorgang fast durch alle Salze hervorgerufen werden können (V. WEIMARN). Es scheint aber, als ob auch hier die Baumwollcellulose durch Säuren oder Oxydationsmittel angeätzt sein muß; reinste Baumwollcellulose löst sich so gut wie nicht.

Konz. Magnesiumchloridlösung wird durch Gegenwart der Cellulosefaser bei Temperaturen über 100° gespalten. Die entstehende Salzsäure ruft eine Zermürbung der Faser bzw. Glucosebildung hervor. Letztere wird bei höherer Temperatur, etwa von 150°, verkohlt, so daß man mit *konz.* Chlormagnesiumlösung pflanzliche Rohfaserstoffe verkohlen kann (SCHWALBE und SCHEPP, *B.* 58, 1354 [1925]). Die basischen Salze werden von der Baumwollcellulose sehr gut fixiert. Es sind ja viele derartige Salze als Färbereibeizen (s. Färberei und Druckerei) in technischem Gebrauch.

Für die Farbstoffe, die ja vorwiegend in Salzform angewendet werden, gilt, wenigstens für die sog. „substantiven" Farbstoffe, daß einer sich gesetzmäßig vollziehenden Adsorption eine Fixation folgt, bei der chemische Vorgänge wahrscheinlich sind (vgl. HALLER in HESS, Cellulosechemie, S. 771). Die Färbevorgänge können im einzelnen sehr verwickelt sein. Es kann sich um eine bloße Auflagerung von Farbstoffmolekülen an der Oberfläche, aber auch um eine Durchfärbung handeln. Für die Adsorption ist die Größe der Poren in der Membran und die Größe der Farbstoffteilchen in der Farbstofflösung als wichtig erkannt worden.

Durch Oxydationsmittel wird die Cellulose in ihrer Festigkeit erheblich geschwächt; es entstehen die durch hohes Reduktionsvermögen und Affinität zu basischen Farbstoffen ausgezeichneten Oxycellulosen. Als Oxydationsmittel kommen oxydierende Säuren, wie Salpetersäure und Chromsäure, vor allem aber Chlorkalk, Hypochlorite und Kaliumpermanganat in Frage. Auch Ozon, Wasserstoffsuperoxyd, heiße Alkalien und Luft vermögen oxydierend zu wirken. Bei fortgesetzter Oxydation werden aus den Oxycellulosen Oxalsäure und Kohlensäure gebildet. Der Beständigkeitsgrad der Cellulose gegenüber den Oxydationsmitteln hängt stark von der Vorbehandlung ab. Eine scharfe Vorbehandlung mit Säuren und Alkalien steigert die Empfindlichkeit gegen Oxydationsmittel. Luftsauerstoff ist in Gegenwart von Alkalien zuweilen recht angreifend. Chlorkalk kann bei höherer Temperatur und besonders bei unvorsichtigem Säurezusatz Oxydation hervorrufen. Die entstehenden Oxycellulosen lösen sich teilweise in Alkalien; ihre Bildung verursacht eine Festigkeitsverminderung.

Celluloselösungen im eigentlichen Sinne existieren nicht. Alle Chemikalien, die Cellulose in Lösung überführen, rufen erhebliche Änderungen, wenn nicht chemischer, so doch physikalischer Natur des Ausgangsmaterials hervor. Es ist nicht möglich, die Cellulose aus ihren Lösungen wieder mit genau den anfänglichen chemischen und physikalischen Eigenschaften abzuscheiden. Alle aus Lösungen abgeschiedenen Cellulosen sind gequollen, besitzen höhere Hygroskopizität als gewöhnliche Baumwollcellulose, lassen sich leichter hydrolysieren als diese und weisen unter Umständen im frisch gefällten Zustande erhebliche Alkalilöslichkeit auf. Lösung kann erreicht werden durch Erhitzen der Cellulose mit hochkonzentrierter Zinkchloridlösung. Nach Vorbehandlung mit Salzsäure oder bei Zusatz solcher zur Salzlösung gelingt die Lösung auch schon in der Kälte. Ein vortreffliches Lösungsmittel für Cellulose ist Kupferoxydammoniaklösung, wie solche leicht durch Wechselwirkung von Kupfer, starker wässeriger Ammoniakflüssigkeit und Luft entsteht. Die Cellulose quillt zunächst und löst sich dann völlig in der blauen Flüssigkeit auf. Durch Alkalien wird eine Koagulation von blaugefärbter, noch kupferhaltiger Cellulose gefällt. Durch Säuren kann das Kupfer leicht herausgelöst werden. Direkte Anwendung von Säuren als Koagulationsmittel führt zu farblosen Fällungsprodukten.

Auch Salze wirken fällungsbegünstigend. Die aus Kupferoxydammoniaklösung gefällte Cellulose ist nach den Untersuchungen von HESS identisch mit dem Ausgangsmaterial, z. B. auch in dem Drehungsvermögen der Kupferoxydammoniaklösung. Eine solche Identität besteht jedoch nicht bezüglich des Quellungsgrades und der Hydrolysierbarkeit.

Unter Vermittlung von Esterbildung erfolgt die Lösung der Cellulose durch Alkali und Schwefelkohlenstoff. Durch Alkalilösung (von über 16%) muß die Cellulose zunächst in Alkalicellulose übergeführt werden, die mit Schwefelkohlenstoff in ähnlicher Weise wie ein Alkoholat reagiert. Die entstandene Verbindung, nach CROSS und BEVAN ein Cellulose-Xanthogensäureester, ist mit gelber Farbe in Wasser und verdünntem Alkali löslich. Säuren, *konz.* Salze und Alkalien rufen Zersetzung und damit Koagulation hervor; diese tritt auch bei längerem Aufbewahren der wässerigen Esterlösung, rascher noch beim Erhitzen dieser, auf (s. Kunstseide). Eine Lösung der Cellulose, nicht in Wasser, sondern im Alkohol-Äther-Gemisch, vermittelt die Veresterung der Cellulose mit Salpeter-Schwefelsäure. Bei passender Wahl der Säurekonzentrationen ist das entstehende Cellulosenitrat im Alkohol-Äther-Gemisch löslich; die Lösung dient unter anderm zur Herstellung von Kunstseide (s. d.). Durch Behandlung mit reduzierenden Stoffen läßt sich aus dem Verdunstungsrückstand der Lösung (Kollodium) der Säurerest des Esters entfernen; zurück bleibt eine gequollene Cellulose (Nitrokunstseide, Chardonnet-Seide). — In ähnlicher Weise liefert die Cellulose lösliche Ester der Essigsäure (Celluloseacetate oder Acetylcellulosen, s. d., Bd. **I**, 116).

Elementarzusammensetzung. — Molekül, Konstitution, Feinbau, Cellulosemembran: Früher hat man angenommen, daß das Molekül der Cellulose sehr groß sein müßte und demnach in der Form $(C_6H_{10}O_5)x$ eine sehr große Zahl bedeutet. Gegenwärtig neigt man dazu, die chemisch reagierende Einheit, also das Molekül, als sehr klein anzusehen. Nicht mehr als $4\,C_6H_{10}O_5$-Komplexe, ja selbst nur ein solcher Komplex werden angenommen (HESS, Cellulosechemie). Die Konstitution bzw. Konfiguration eines solchen Moleküls ist gegenwärtig noch strittig. Zweifellos steht fest, daß 3 Hydroxylgruppen auf den $C_6H_{10}O_5$-Komplex kommen. Die Cellulose ist demnach ein Alkohol, und der Abbau zu Glucose läßt erkennen, daß die Aldehydgruppen bei dem Aufbau des Moleküls reagiert haben und daher als solche verschwunden sind. Die reinste Cellulose hat kein Reduktionsvermögen, das freien Aldehydgruppen zukommen müßte. Von Konstitutionsformeln ist eine größere Zahl aufgestellt worden. In Rücksicht auf die noch nicht völlige Klärung der Konstitutionsfrage soll von einer Wiedergabe solcher Formeln an dieser Stelle Abstand genommen werden.

Auch fehlt es noch an allgemein anerkannten Vorstellungen über die Aggregation oder Assoziation der leicht löslichen Glucosemoleküle zu den schwer löslichen Cellulosekomplexen. Letztere stellt man sich als Mizellen im NAEGELIschen Sinne vor. Man sieht jetzt den celluloseartigen Komplex als krystallin an. Die Cellulose soll im rhombischen oder monoklinen System krystallisieren. Die „Krystallite“ sind nach der Ansicht der meisten Forscher durch eine Kittsubstanz miteinander verbunden. Als Kittsubstanz nimmt man amorphe Cellulose oder doch wenigstens eine der Cellulose sehr nahestehende Substanz an. Die Krystallite sind nach den Röntgenuntersuchungen von HERZOG und KATZ in gewissem Sinne parallel nebeneinander angeordnet, wie etwa die Ziegelsteine in einem Mauerwerk. Durch diese Anordnung wird die in manchen Phasen bei Dunkelfeldbeleuchtung hervortretende sichtbare Streifung erklärt. In den Kunstfasern liegen die Krystallite regellos durcheinander, wodurch die mindere Festigkeit derartiger Gebilde ohne weiteres verständlich wird (vgl. hierzu besonders noch KURT H. MEYER und H. MARK, *B.* **61**, 593 [1928]).

Nicht nur der Mizellenbau der Faser ist für die chemische und physikalische Reaktionsfähigkeit von Bedeutung. Auch die Anordnung der Mizellen zu Fibrillen,

der Zusammenschluß dieser zu Membranen, mit einem Wort, der anatomische Bau der Faserwand, die etwa vorhandenen groben Durchbrechungen der Membran z. B. bei den Nadelholzzellstoffasern durch die sog. Hoftüpfel, abgesehen von der Größe der feinen Poren zwischen den Mizellen, ist von außerordentlicher Bedeutung für das Verhalten der Fasern. Die Diffundierbarkeit der Lösungen der Elektrolyte u. s. w. ist naturgemäß durch die morphologischen Eigentümlichkeiten der Faserwände mitbedingt. Die äußeren Deckschichten und bei den röhrenförmigen Fasern die der Röhre zunächst liegenden Innenschichten sind in ihrer Zusammensetzung abweichend von derjenigen der übrigen Wand. Einlagerungen von Fett und Wachs lassen die sog. Cuticula entstehen, deren Durchlässigkeit selbstverständlich in weitgehendem Maße durch solche Einlagerungen beeinflußt wird. Selbstverständlich ist auch die Benetzbarkeit abhängig von solchen Bestandteilen, deren völlige Entfernung sehr großen Schwierigkeiten begegnet. Bei der Entfernung solcher Stoffe der Oberhaut wird meist die Cellulose in Mitleidenschaft gezogen, und ihre Reaktionsfähigkeit wird in chemischem und physikalischem Sinne erheblich verändert.

Physikochemisches und kolloidchemisches Verhalten. Die Cellulose ist unbedingt als ein Kolloid aufzufassen, weil bei ihr wichtige kolloidchemische Eigenschaften, wie die Quellung, die Adsorption, die Möglichkeit der Bildung einer kolloiden Lösung, stark hervortreten. Man kann sie als ein gelförmiges Emulsoid bezeichnen, das, wie aus den vorhergehenden Betrachtungen zu ersehen ist, in mannigfaltiger Weise dispergiert werden kann. Als Dispergiermittel kann auch die mechanische Bearbeitung durch Schlag, Stoß, insbesondere Stauchung, Druck, Reibung verwendet werden, wie dies bei der sog. „Mahlung" der Zellstoffe bei der Papierherstellung geschieht. Durch die mechanische Bearbeitung tritt zunächst eine Quellung ein, der schließlich bei den Bastfasern die Fibrillisierung, bei allen Cellulosefasern endlich die Schleimbildung folgt. Bei dieser Schleimbildung handelt es sich jedoch nicht um lediglich physikalische Vorgänge der Zertrümmerung, sondern auch um chemische Veränderungen. Die Celluloseschleime zeigen ein gewisses Reduktionsvermögen und eine gewisse Alkalilöslichkeit. Von besonderer Bedeutung für die Technik ist die Eigenschaft der Quellbarkeit, welche, wie aus den obenstehenden Angaben hervorgeht, stark durch die Einwirkung chemischer Agenzien verändert werden kann. Die Quellung kann, wie gezeigt wurde, bis zur völligen Lösung fortschreiten. Die kolloiden Lösungen der Cellulose gehorchen den Gesetzen der kolloiden Lösungen im allgemeinen. Sie unterliegen der Kataphorese, bei welcher die negativ geladenen Celluloseteilchen zur Anode wandern. Die kolloiden Lösungen der Cellulose zeigen auch die charakteristische Flockung oder Koagulation.

Die erwähnte Quellbarkeit geht mit zunehmendem Lageralter der Faser zurück. Jedes Trocknen der Cellulose verringert die Quellbarkeit. Wird die Hygroskopizität einer Cellulosefaser im lufttrockenen Zustande nach wiederholter Feuchtung und Trocknung bestimmt, so zeigt sich eine allmähliche Abnahme der Quellbarkeit, die durch die Aufnahmefähigkeit für Wasser gekennzeichnet ist. Erfolgt die Trocknung bei höherer Temperatur, so tritt dieses Altern der Fasern noch weit rascher ein. Es macht den Eindruck, als ob schließlich eine Verhornung der äußeren Schichten der Cellulose eintrete, indem auch die Benetzbarkeit der Cellulosefasern sichtlich zurückgeht. Alle die skizzierten Erscheinungen treten bei den nicht völlig reinen Cellulosesorten stärker hervor als bei der reinsten Baumwollcellulose. Ein Anzeichen dafür, daß die Inkrusten rascher altern als die Cellulose selbst.

Gequollene Cellulosen, Hydratcellulosen. Wie schon mehrfach erwähnt, spielt die Quellung der Cellulose eine sehr große Rolle. Die Quellung wird schon durch Wasser hervorgerufen und durch schwache Elektrolytzusätze begünstigt, durch geringe Salzzusätze verzögert. Die Quellung kann mit der Wegnahme des Wassers wieder verschwinden. Es gibt aber auch Quellungen, welche nach dem Trocknen

der Cellulose sich noch bemerkbar machen. Der Name „Hydratcellulose“ hat nur noch historische Berechtigung, da nachgewiesen ist, daß bei der Trocknung auch die erwähnten gequollenen Cellulosen kein eigentliches Hydratwasser, sondern nur hygroskopisches Wasser führen, von diesem allerdings weit mehr als nicht gequollene Cellulosen festzuhalten vermögen. Man kann die verschiedenen Arten der gequollenen Cellulosen etwa, wie folgt, einteilen:

1. Cellulosen, gequollen durch mechanische Deformation (Stauchung bei Gegenwart von Wasser). Celluloseschleime; diese im Quellmittel schweißbar.
2. Cellulosen, gequollen durch verdünnte Mineralsäuren, insbesondere organische Säuren: in Form von Schleim im Quellmittel schweißbar.
3. Cellulosen, gequollen durch Alkalien und Mineralsäuren bestimmter Konzentration: mercerisierte Cellulosen, im Quellmittel nicht schweißbar, Jodspeicherung.
4. Cellulosen, gequollen durch hochkonzentrierte Salzlösungen: Vulkanfiber, im Quellmittel schweißbar, Jodspeicherung.
5. Cellulosen, gequollen durch Ausscheidung aus Lösungsmitteln: Kunstseiden (Cellulosehydratfolien, Bd. III, 157), im Lösungsmittel schweißbar, Jodspeicherung.
6. Cellulosen, gequollen durch hochkonzentrierte, lösende Mineralsäuren: Pergament, Cellulosedextrine, im Quellmittel schweißbar, Jodspeicherung.

Hydrocellulosen. Wie schon oben erwähnt, rufen die Mineralsäuren die Bildung der sog. Hydrocellulosen hervor. Diese sind nicht einheitliche Umwandlungsprodukte der Cellulose. Nach neuester Auffassung von HESS, Cellulosechemie, handelt es sich um eine Umwandlung der Cellulose in eine alkalilösliche Form, welche Abbauprodukte der Cellulose, Cellulosedextrine und Glucose, vermittels Adsorption hartnäckig festhält. Wesentlich für die technische Beurteilung der Hydrocellulosen ist, daß die Einwirkung der wässerigen Säurelösung nur schichtweise vor sich geht. Bei geringem Grade der Schädigung der Cellulose durch Säuren ist nur die äußerste Schicht verändert. Durch Behandlung mit kochendem Wasser oder Alkali können diese äußeren Schichten entfernt werden. Diese Feststellung gilt nur für verdünnte wässerige Säurelösungen. Bei der Einwirkung von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure wird die Faser in ihrem ganzen Querschnitt von der Umwandlung betroffen, verliert jede Festigkeit und zerfällt zu einem feinen Pulver, das unter dem Mikroskop noch die Struktur des Faserschlauches zeigt, dessen Flächen von zahllosen Rissen und Sprüngen durchsetzt sind. Die Hydrocellulosen sind erkennbar an der mangelhaften Festigkeit der Faser, vor allem aber an dem gegenüber der reinen Cellulose deutlich vermehrten Reduktionsvermögen.

Ob die durch Säurewirkung entstehenden Hydrocellulosen in der Natur vorkommen, ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Das für sie charakteristische Reduktionsvermögen kann, wenn es bei Naturprodukten beobachtet wird, auch durch Oxycellulose oder durch Zucker hervorgerufen sein. Hydrocellulosen vertragen eine Erwärmung bis zu 125°; im unreinen Zustande schwärzen sie sich. Die Hygroskopizität liegt meist etwas unter den Werten für Baumwollcellulose. Werden die Hydrocellulosen, bei 100° getrocknet, der Elementaranalyse unterworfen, so ergibt sich ein gewisser Wassergehalt. Einheitliche, jederzeit wieder darstellbare Produkte sind jedoch niemals gewonnen worden. Bei 125° getrocknet und dann analysiert, ergeben die Hydrocellulosen die gleichen Werte wie Cellulose; einen charakteristischen Wassergehalt besitzen sie demnach nicht. Sie lösen sich leicht in Kupferoxydammoniak, und diese Lösungen zeigen auffallend geringe Viscosität. Gegen Hydrolyse vermittels Säuren sind die Hydrocellulosen recht beständig, sofern sie nicht gleichzeitig gequollen sind oder unter Druck mit Säure erhitzt werden. Die Alkalien greifen in der Siedehitze die Hydrocellulosen heftig an; ein erheblicher Anteil — bis zu 30% — wird gelöst; der Rückstand zeigt die Eigenschaften einer gequollenen Cellulose. Die in Lösung gehenden Anteile zeigen zunächst höheres Reduktionsvermögen als das Ausgangsmaterial (Gegensatz zu den Oxycellulosen: bei diesen ist das Reduktions-

vermögen der durch Kochen mit Alkali gelösten Anteile kleiner als das des Ausgangsmaterials). Farbstoffe werden von den verschiedenen Hydrocellulosen in sehr verschiedenem Grade adsorbiert. Die zahlreichen Widersprüche der Literatur finden eine Erklärung in dem Umstande, daß die Hydrocellulosen oft von gequollenen Cellulosen oder von Oxycellulosen begleitet sind. Meist ist das Anfärbevermögen geringer als das der letzteren. Bei langem Kochen mit Kalkwasser werden die Hydrocellulosen wie die Oxycellulosen zu isosaccharinsaurem Kalk u. s. w. abgebaut.

Oxycellulosen: Wie schon erwähnt, kann durch Oxydationsmittel die Cellulose angegriffen werden. Wie bei den Hydrocellulosen tritt auch bei den Oxycellulosen die Reaktion schichtweise ein, so daß in den Oxycellulosen wiederum, wie bei den Hydrocellulosen, nicht einheitliche Gebilde vorliegen, bei welchen die inneren Faserschichten aus unveränderter Cellulose bestehen. Der eigentlichen Oxydation scheint eine Hydrolyse vorauszugehen, welche Aldehydgruppen freilegt, worauf dann bei stärkerem Grade der Oxydation die Aldehydgruppe in die Carboxylgruppe umgewandelt wird. Sehr kräftige Oxydation führt bei pflanzlichen Rohfaserstoffen und der Cellulose sowohl im sauren wie im alkalischen Medium zur Oxalsäure. Die alkalische Druckoxydation führt zu einer Reihe verschiedenartiger Stoffe (FRANZ FISCHER und Mitarbeiter in den Abhandlungen über die Kohle).

Die durch Oxydationsmittel entstehenden Oxycellulosen zeichnen sich durch sehr hohes Reduktionsvermögen (weit höher als das der Cellulose und auch der Hydrocellulosen), manche auch durch starke Furfurolabspaltung beim Kochen mit Säuren aus. Derartige Oxycellulosen reagieren als Säuren gegenüber sehr verdünnten Alkalilösungen. Durch kalte Alkalien (10%ige Natronlauge) werden erhebliche Anteile (bis zu 30% bei Chlorkalk-Oxycellulose) gelöst. Der gelöste Anteil von goldgelber Farbe ist Träger des hohen Reduktionsvermögens. Durch Säuren läßt sich das Gelöste wieder fällen. Das Fällprodukt, die eigentliche Oxycellulose, besitzt kolloide Eigenschaften. Der Rückstand steht der Cellulose im Verhalten ziemlich nahe und kann als eine gequollene (Hydrat-) Cellulose aufgefaßt werden. Beim Kochen mit Alkalien sinkt das Reduktionsvermögen (Gegensatz zum Verhalten der Hydrocellulosen!) rasch. Durch Kalkmilchkochung sind als Zersetzungsprodukte Isosaccharinsäure und Dioxybuttersäure festgestellt worden. Metallsalze werden von Oxycellulosen gut fixiert, basische Farbstoffe gierig aufgenommen. Die Färbung ist weit intensiver, als sie bei Cellulose, bei Hydrocellulosen, ja bei gequollenen Cellulosen (Hydratcellulosen) aufzutreten pflegt. Durch NESSLERS Reagens erleiden die Oxycellulosen Graufärbung; ähnliche Färbungen ergeben sich beim Kochen mit einem Gemisch von Silbernitrat, Thiosulfat und Ätznatron.

Celluloseester: Mit starken Säuren vermag, wie schon oben erwähnt, die Cellulose Ester zu bilden. Es sind von Mineralsäureestern gut bekannt die Schwefelsäureester und die Salpetersäureester. Auch existieren gemischte Ester der Schwefelsäure und Salpetersäure. Bei den Schwefelsäureestern handelt es sich niemals um Veresterung der unveränderten Cellulose; stets geht der Esterbildung Quellung (Hydratisierung), begleitet von Hydrolyse voraus. Starke Säuren bewirken nämlich einen ähnlichen Mercerisationseffekt wie die *konz.* Alkalien. Dies gilt auch von der Salpetersäure; sie mercerisiert zunächst, bildet ein labiles, durch Wasser zersetzbares Nitrat; dann tritt Veresterung ein. Für das fast stets zur Esterbildung verwendete Gemisch von Salpetersäure-Schwefelsäure ist anzunehmen, aber nicht sicher bewiesen, daß eine gewisse Quellung und Hydrolyse auch eintritt, bevor die Veresterung einsetzt. Während sich Baumwollcellulose in der starken Schwefelsäure des Nitriergemisches allein lösen würde, tritt solche Lösung durch das Gemisch nicht ein (vgl. Nitrocellulose in den Beiträgen Celluloid und Explosivstoffe).

Ganz ähnlich wie die Mineralsäuren können organische Säuren, insbesondere Essigsäure, veresternd wirken. Die Reaktion verlangt jedoch stets einen geringen Zusatz von Mineralsäure oder wenigstens die Möglichkeit der Entstehung solcher

aus spaltbaren Salzen. Acetylierung ohne vorhergehende Hydrolyse ist möglich, jedoch ist in den meisten Fällen die Entstehung schwach hydrolysierter Produkte unter den üblichen Versuchsbedingungen nicht zu vermeiden (vgl. Acetylcellulose, Bd. I, 116). Über die Ester mit Toluolsulfosäure s. *D. R. P.* 396 926 und Bd. II, 133.

Celluloseäther. Die Hydroxylgruppen der Cellulose lassen sich durch Jodalkyl und Alkylsulfate verestern. Die Reaktionsprodukte haben großes theoretisches und neuerdings auch praktisches Interesse. Wenn auch vorderhand einer allgegemeinen Einführung derartiger Erzeugnisse der hohe Preis entgegensteht, sind doch die Eigenschaften der aus solchen Celluloseäthern hergestellten Kunstseiden im Vergleich zu denen der üblichen Kunstseidearten in mancher Hinsicht überlegen. Insbesondere gilt dies bezüglich der Wasserfestigkeit; jedoch finden gewisse Celluloseäther schon jetzt in der Lackindustrie eine technische Verwendung, s. Äthylcellulose, Bd. I, 751.

Literatur: CROSS und BEVAN, Cellulose. 2. Aufl., London 1903, 328 Seiten. — BELZER und PERSOZ, Les matières cellulosiques. Paris 1911, 454 Seiten. — SCHWALBE, Die Chemie der Cellulose. Berlin 1911, 666 Seiten. — SCHORGER, Chemistry of Cellulose and Wood. New York 1926, 596 Seiten. — HEUSER, Lehrbuch der Cellulosechemie. 3. Aufl., Berlin 1928, 278 Seiten. — HESS, Die Chemie der Cellulose und ihre Begleiter. Leipzig 1928, 836 Seiten. *Carl G. Schwalbe.*

Celluloseester s. Acetylcellulose (Bd. I, 116), Cellulose (Bd. III, 144), Celluloid (Bd. III, 120), Kollodiumwolle, Kunstseide.

Cellulosehydrat-Folien. Das Ausgangsmaterial für die Herstellung von Cellulosehydrat-Folien, im Handel unter dem Namen Glashaut, Cellophane (*Kalle*) und Transparit (WOLFF & Co., Walsrode) bekannt, und für die Fabrikation von Flaschenkapseln ist Cellulose in Form von gebleichten Baumwoll-Linters oder gebleichtem Zellstoff. Die Cellulose wird durch Überführen in das Natriumcellulosexanthogenat in Lösung gebracht (Viscose), woraus das Cellulosehydrat durch Behandlung mit sauren Salzbädern in der gewünschten Form regeneriert wird (s. unter Kunstseide). Für die Celluloseausgangsstoffe gelten folgende Kennzahlen:

	Baumwoll-Linters	Zellstoff
Feuchtigkeit	5—10 %	5—10 %
α-Cellulose	96—98 %	86—90 %
Hemicellulose	2—4 %	10—14 %
Kupferzahl (nach SCHWALBE-HÄGGLUND)	0,2—0,5	< 1,5

Die gereifte Viscose wird mit einem Gehalt von etwa 7% Cellulose, 6,5—7% *NaOH* und einer Ammoniumchloridzahl von 6—10 verarbeitet.

A. Folien.

Geschichtliches. Bald nach der Entdeckung der Viscose wurde versucht, aus dieser auch Cellulosehydrat in Form von Blättern und Folien herzustellen. Zuerst versuchte man dies durch Ausbreiten der Viscose auf Glasplatten, auf denen sie durch entsprechende Bäder koaguliert bzw. regeneriert wurde. Wie aus der Patentliteratur ersichtlich ist, tauchte Ende der Neunzigerjahre zum erstenmal der Gedanke auf, die Herstellung von Folien aus Cellulosehydrat durch Aufgießen der Viscose auf eine durch ein Fällbad sich bewegende Unterlage kontinuierlich zu gestalten (s. *D. R. P.* 108 511 [1898]). Das Verdienst, das erste brauchbare Verfahren zur Fabrikation von endlosen Folien in großem Maßstabe durchgeführt zu haben, gebührt I. E. BRANDENBERGER, nach dessen Patenten „Cellophane“ von der SOCIÉTÉ ANONYME „LA CELLOPHANE“, Paris, seit etwa 20 Jahren hergestellt wird. In Deutschland wird das Verfahren von *Kalle* ausgeübt. Die teilweise noch heute bestehenden Patente sind neben der schwierigen Durchführung eines solchen Verfahrens wohl der Hauptgrund für das Fehlen gleichwertiger Fabrikationsmethoden während einer langen Zeit gewesen. Zu Anfang dieses Jahrzehnts brachte die Firma WOLFF & CO., Walsrode, ein ebenbürtiges, nach einem neuen Verfahren hergestelltes Produkt unter dem Namen „Transparit“ in den Handel.

Filmherstellung. Der chemische Prozeß bei den genannten Verfahren verläuft praktisch gleich. Die in das Koagulationsbad eintretende Viscoseschicht wird durch dessen Gehalt an Salzen (Ammoniumsulfat oder Ammoniumchlorid) und Säure zu einer gelartigen Haut koaguliert. Durch weitere Einwirkung von Säure findet Neutralisation und Regenerierung der Cellulose unter gleichzeitiger Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Schwefel und anderen Schwefelverbindungen statt. Die dabei verbrauchte Säure bzw. Salzlösung wird unter gleichzeitiger

Umwälzung der Bäder stetig erneuert. Durch Wässern der regenerierten Folie wird die Hauptmenge der anhaftenden sauren Salzlösung ausgewaschen und durch Weiterführung des Filmbandes in ein warmes Schwefelnatriumbad von geringer Konzentration der beim Fällprozeß ausgeschiedene Schwefel herausgelöst. Nach Passieren eines weiteren Waschbades folgt ein schwaches Säurebad, welches die noch anhaftenden Schwefelalkalimengen zersetzt. Um dem Material ein möglichst klares und helles Aussehen zu geben, wird die Bahn durch ein Bleichbad, bestehend aus Natriumhypochlorit, elektrolytischer Bleichlauge oder Aktivin, mit anschließendem Waschbad weitergeführt. Noch anhaftende Chlorreste werden durch Behandeln mit einer verdünnten Lösung von Natriumthiosulfat unschädlich gemacht. Nach weiterer kalter und warmer Wäsche durchläuft die Bahn ein Bad mit verdünnter Glycerinlösung als Weichmachungsmittel, um von da über ein Trockensystem zu gelangen, hinter dem die endlose Bahn auf Rollen gewickelt wird.

Das Wesentliche des Cellophane-Verfahrens (Abb. 47), dessen erster Teil eine gewisse Analogie zur Kunstseideherstellung zeigt, besteht darin, daß die Viscose

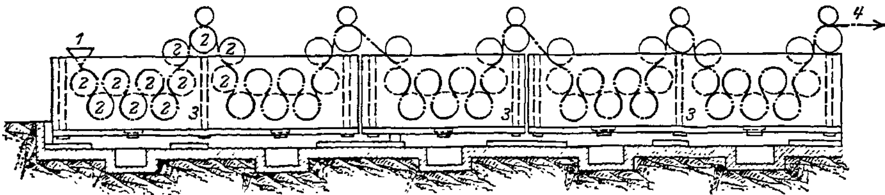


Abb. 47. Schema für das Cellophane-Verfahren.
1 Gießer; *2* angetriebene Walzen; *3* Fällbottiche; *4* Weiterführung des koagulierten Filmes zur Nachbehandlung.

aus einem trichterförmigen Behälter, der sich nach unten zu einer engen Schlitzdüse verjüngt, frei in das Koagulationsbad austritt. Zur Herstellung verschieden dicker Folien ist diese Schlitzdüse verstellbar eingerichtet. Um das Durchziehen der Filmbahn beim Beginn des Prozesses zu erleichtern, läßt man die Xanthogenatlösung aus dem Gießer auf eine Stoffbahn, die wiederum in ein Band endigt, austreten und zieht sie so über die Walzen durch die Tröge hindurch. Im Augenblick des Eintretens der Viscoseschicht in das Koagulationsbad beginnt von beiden Seiten her ein Festwerden der Schicht. Da diese jedoch noch eine geringe Festigkeit besitzt und außerdem die Tendenz hat, infolge der mit der Koagulation verbundenen Schrumpfung sich zusammenzuziehen, ist es nötig, die sich bildende Haut über eng aneinander liegende Walzen innerhalb des Koagulationsbades zu führen, was vorteilhaft so geschieht, daß die Bahn abwechselnd von der einen und von der anderen Seite vom Fällmittel bespült wird. Erst wenn die Bahn die genügende Festigkeit erreicht hat, können die Transportwalzen einen größeren Abstand haben. Weiterhin wird besonderer Wert auf die Trocknung des Cellophanes gelegt. Das hierfür verwendete Trockenaggregat besteht aus horizontalen Doppelreihen von übereinanderliegenden, von innen beheizten Trockenzylindern, von denen jeweils nur die untere Reihe angetrieben wird, während die Walzen der oberen Reihe auf bzw. zwischen den unteren nur mit ihrem Eigengewicht ruhen und durch diese bewegt werden. Um eine Beschädigung der zwischen den Walzen laufenden Cellulosehydrathaut zu vermeiden, hat man nach dem *Schw. P.* 108 126 die Walzenenden mit einem Ring versehen, so daß die nutzbaren Walzenoberflächen sich nicht direkt berühren und somit die durchlaufende Bahn nicht verletzt werden kann.

Das Transparit-Verfahren (Abb. 48) arbeitet, der Herstellung von Nitrofilms angepaßt, mit Gießunterlage (Walze oder Band). Die Viscose tritt auch hier aus einem engen Schlitz auf diese Unterlage aus, welche teilweise in das Koagulationsbad eintaucht. Die Umdrehungsgeschwindigkeit der Gießunterlage wird so

eingestellt, daß die Viscoseschicht nach dem Passieren des Fällbades vollkommen durchkoaguliert und somit von einer so großen Festigkeit ist, daß sie mit Hilfe weit auseinanderstehender Transportwalzen freihängend durch die weiteren Bäder geführt werden kann. Da bei diesem Verfahren die Viscoseschicht, solange sie sich auf der Gießunterlage befindet, nur einseitig vom Fällmittel bespült wird, findet zur Beschleunigung der Durchfällung vor dem Aufbringen der Viscose eine gleichmäßige Benetzung der Gießunterlage mit Fällmittel statt. Das Trocknen des Transparits geschieht zum Unterschiede vom Cellophaneverfahren auf Trockenkalandern, wie sie in der Papierindustrie üblich sind.

Die getrockneten Materialien beider Verfahren werden ähnlich wie Papier zum Fertigfabrikat weiterverarbeitet. Will man besondere Effekte erreichen, so läßt man die Filmbahn zwischen Prägekalandern mit Gravuren durchlaufen. In vielen Branchen wird das Material von der Rolle verarbeitet, wozu die anfallenden Rollen auf Spezialmaschinen in entsprechend schmälere unterteilt werden. Oft wird es in Rundschnitte von verlangtem Durchmesser gestanzt. Auch ist es gelungen, das Material in 1 *mm* breite endlose Bändchen zu schneiden, welche in der Hutindustrie Verwendung finden. Abfälle werden auf Wolle für Verpackungszwecke verarbeitet.

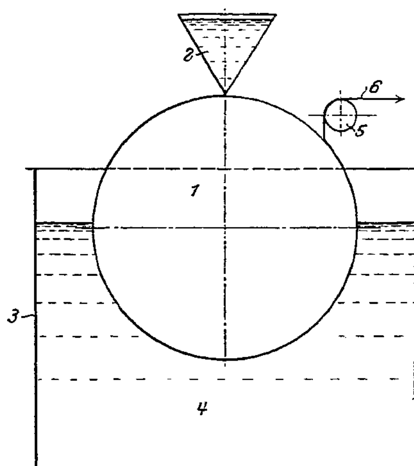


Abb. 48. Schema für das Transparit-Verfahren.
1 Gießwalze; *2* Gießer; *3* Fällbadbottich; *4* Fällbad; *5* Abnahmewalze; *6* Weiterführung des koagulierten Filmes in die Nachbehandlung.

Eigenschaften und Verwendung. Cellophane und Transparit kommen farblos, gefärbt und geprägt, in endlosen Rollen und in Bogen bis zu 1 *m* Breite und von 0,02 bis 0,25 *mm* Dicke in den Handel. Das Produkt besitzt eine Reißfestigkeit von etwa 10 *kg* in der Längsrichtung und je nach Erfordernis eine Dehnung von 10—25%. Die chemische Untersuchung ergab 75—85% Cellulose, 12—16% Glycerin, 5—10% Wasser und 0,3—0,5% Asche. Da das Material aus reinster Cellulose besteht, welche reinstes Glycerin als Weichmachungsmittel enthält, ist es hygienisch absolut einwandfrei. Es ist undurchlässig für organische Flüssigkeiten und Dämpfe, etwas quellbar in Wasser und durchlässig für Wasserdampf. Löslich ist es nur in den für Cellulose bekannten Lösemitteln (Kupferoxydammoniak, Chlorzink und Calciumrhodanid).

Neuerdings bringt die Firma Wolff & Co., Walsrode, ein wetterfestes Material in den Handel, das vor den bisherigen Qualitäten dadurch ausgezeichnet ist, daß es absolut wasserdampfundurchlässig ist und somit auch zum Verpacken von solchen Produkten verwendet werden kann, welche durch Austrocknen oder Feuchtigkeitsaufnahme dem Verderben preisgegeben sind. Es wird hergestellt durch Überziehen der fertigen Cellulosebahn mit einem Celluloseesterlack.

Durch die absolute Durchsichtigkeit, die große Reißfestigkeit und einwandfreie hygienische Beschaffenheit haben sich Cellophane und Transparit ein umfangreiches Anwendungsgebiet erobert. Vor allem wird das glasklare glatte Material als Umhüllungsmaterial für Lebens- und Genußmittel, Textilien u. s. w. verwendet. Farbige und geprägte Ware dient vielfach als Dekorationsmaterial. Auch in der Modeindustrie hat es in kurzer Zeit große Bedeutung gewonnen. Die in 1—2 *mm* breite Bändchen geschnittenen Bahnen werden unter anderem zu Geflechten verarbeitet und zum Umzwirnen von Garnen verwendet.

B. Flaschenkapseln.

Die Nutzbarmachung der starken Schrumpffähigkeit gequollener, aus Viscose regenerierter Cellulosehydrathäute durch Verwendung solcher zu Flaschenverschlüssen führte zur Fabrikation von Flaschenkapseln im großen Stil. Die Viscose wird auch hier in gleicher Weise wie in der Kunstseidenindustrie hergestellt. Die Formgebung erfolgt so, daß entsprechende Glasformen in die Viscose getaucht werden, wobei eine dünne Schicht haften bleibt, welche nach der Koagulation und Regeneration im Fällbad — bestehend aus Ammonchlorid und Salzsäure oder Ammonsulfat und Schwefelsäure — als Kapsel von Hand oder maschinell abgestreift werden kann. Die Kapseln werden dann in Körben durch die Nachbehandlungsbäder geführt. Nachdem sie noch mit Hilfe von Spezialmaschinen auf die gewünschte Länge geschnitten worden sind, werden sie feucht in Wachs- oder Ölpapier verpackt. Zusätze geringer Mengen Formaldehyd oder Salicylsäurelösung schützen sie während des Versands und der Aufbewahrungszeit vor Bakterien und vor Schimmelbildung. Neuerdings versucht man auch die Kapseln trocken zum Versand zu bringen, indem man sie mit wasserlöslichen Substanzen — z. B. Magnesiumchlorid, Calciumchlorid, Glycerin u. ä. — imprägniert, welche eine Schrumpfung bei dem Trocknen vor dem Versand verhindern sollen. Durch Einlegen in Wasser an Ort und Stelle werden diese Substanzen wieder herausgelöst, wodurch die Kapseln beim nachfolgenden Aufziehen ihre Schrumpffähigkeit wieder erhalten. Der einfachen Handhabung halber wird jedoch die feucht versandte Kapsel vom Verbraucher allgemein vorgezogen.

Viscosekapseln werden nicht nur glasklar sondern auch undurchsichtig, gefärbt, mit Seiden- und Glanzeffekten (durch Zusätze von entsprechenden Füllmitteln zur Viscose hervorgerufen) hergestellt. Ein besonderer Vorzug der Viscosekapseln ist die bemerkenswerte Eigenschaft, sich beim Trocknen jeder beliebigen Flaschenhalsform anzuschmiegen, wodurch ein absolut dichter Verschluß gewährleistet ist.

Die Hauptfabrikanten von Kapseln sind heute: *Heyden* (Brolonkapseln), Wolff & Co., Kommanditgesellschaft auf Aktien, Walsrode (Walokapseln) und *I. G.*, Biebrich (*Kalle*; Bikakapseln).

Patent	Patentnehmer	Inhalt
	a) Patente über das Gießverfahren.	
D. R. P. 237 152 [1909]	I. E. Brandenberger	Herstellung endloser Folien
A. P. 981 368 [1909]	„	Beschreibung des gesamten Verhaltens der Viscose-Filmherstellung
„ „ 981 267 [1909]	„	Kontinuierliche Viscose-Filmherstellung
D. R. P. 257 227 [1910]	„	Viscose-Filmherstellung in kontinuierlichem Betrieb
A. P. 1 548 864 [1923]	„	Viscose-Filmherstellung
„ „ 1 601 289 [1923]	„	Fällbäder und Glycerinbad für Viscose-Filmherstellung
E. P. 15190 [1909]	„	Älteres Prinzip der Viscose-Filmherstellung
„ „ 414 518 [1909] „ „ 434 104 [1910]	„	Kontinuierliche Viscose-Filmherstellung
„ „ 193 825 [1923]	Soc. La Cellophane	Glycerinbad für Cellulose-Filme
„ „ 573 533 [1923] „ „ 211 446 [1925]	„	Ausführliche Beschreibung der Viscose-Filmherstellung
Schw. P. 106 971 [1923]	„	Viscose-Filmherstellung
Ö. P. 105 899 [1925]	„	Kontinuierliche Viscose-Filmherstellung
D. R. P. 321 857 [1913]	B. Borzykowsky	Filmgießmaschine

Patent	Patentnehmer	Inhalt
D. R. P. 380 629 [1921]	I. Jacobson	Filmgießverfahren
E. P. 28538 [1908]	M. Ratignier	
A. P. 1 187 929 [1914]	D. E. Reid	Filmgießmaschine
D. R. P. 421 383 [1922] *A. P.* 1 590 999 [1924]	Wolff & Co., E. Czapek und R. Weingand	Gießverfahren für Viscose-Filmherstellung mit Unterlage
Belg. P. 317 804 [1924]	E. Czapek	
Schwed. P. 64134 [1924]	Wolff & Co., E. Czapek und R. Weingand	
Čsl. P. 18424 [1924]	Wolff & Co. und E. Czapek	
F. P. 581 390 [1924]	E. Czapek	
Ital. P. 230 412 [1924] *Norw. P.* 41310 [1924] *Ö. P.* 103 225 [1924]	Wolff & Co., E. Czapek und R. Weingand	
Poln. P. 4843 [1924]	Wolff & Co. und E. Czapek	
Schw. P. 109 894 [1924] *Ung. P.* 88259 [1924] *D. R. P.* 453 333 [1921] *A. P.* 1 641 322 [1926]	Wolff & Co., E. Czapek und R. Weingand	
Belg. P. 330 043 [1925]	E. Czapek	Herstellung von Cellulosefolien mittels elektrischen Stroms
Schwed. P. 63451 [1925] *E. P.* 254 946 [1925]	Wolff & Co., E. Czapek und R. Weingand	
Čsl. P. 5440 [1925]	Wolff & Co. und E. Czapek	
F. P. 605 728 [1925]	E. Czapek	
Ital. P. 243 844 [1925]	Wolff & Co. und E. Czapek	
Norw. P. 42921 [1925] *Schw. P.* 117 374 [1925] *Ung. P.* 91 197 [1925]	Wolff & Co., E. Czapek und R. Weingand	
Belg. P. 344 169 [1927]	„	Kontinuierliche Herstellung von Cellulosefolien
D. R. P. 450 153 [1921]	„	Filmfärbung
F. P. 605 661 [1925]	E. Czapek	

b) Patente über die Viscose-Gießer.

Patent	Patentnehmer	Inhalt
D. R. P. 249 256 [1911] *E. P.* 4065 [1912] *F. P.* 438 775 [1911]	I. E. Brandenberger	Gießer mit Stoffbandführung
A. P. 1 049 658 [1912] *E. P.* 4066 [1912] *F. P.* 438 776 [1911]	I. E. Brandenberger	Gießer mit Schlitzdüse und Zulaufrohr
E. P. 3929 [1912] *E. P.* 4064 [1912] *F. P.* 438 774 [1911]	I. E. Brandenberger	Gießer mit verstellbarer Düse

c) Patente über Viscose-Film-Trockenmaschinen.

Patent	Patentnehmer	Inhalt
D. R. P. 239 060 [1909]	I. E. Brandenberger	Ununterbrochene Filmtrocknung
A. P. 1 002 634 [1909]	I. E. Brandenberger	Filmtrockenmaschine
„ „ 1 544 885 [1923]	I. E. Brandenberger	Dehydratisierung von Cellulosefilmen mit Dampf oder Luft
E. P. 15281 [1909] *F. P.* 414 594 [1909]	I. E. Brandenberger	Filmtrockenmaschinen
„ „ 538 920 [1920]	M. Bauchet	Trockenmaschine für Viscosefilme
Schw. P. 108 126 [1924]	Soc. La Cellophane	Trockenverfahren für Viscosefilme
E. P. 211 162 [1925]	„	Filmtrockenmaschinen

Patent	Patentnehmer	Inhalt
	d) Fällbäder für Viscosefilmherstellung[1].	
E. P. 20119 [1911]	I. E. BRANDENBERGER	Viscosefilm-Fällbäder
„ „ 24045 [1911]		„ „
F. P. 436 188 [1911] *Ö. P.* 55764 [1911]		Viscosefilm-Fällbäder mit Ammonsulfat oder Salmiak
D. R. P. 442 369 [1921]	*I. G.*	Fällbad mit aus Holz durch Phenol aufgeschlossenen Kondensationsprodukten
„ „ „ 431 846 [1922]	O. FAUST & A. KÄMPF, Premnitz	Fällbad, dem Phenol-Formaldehydkondensationsprodukte zugesetzt sind
Čsl. P. 16622 [1924]	ERSTE BÖHM. KUNSTS.-FABR., Theresiental	Fällbad aus Schwefelsäure-Natriumsulfat vom *spez. Gew.* 1,35, das Ammonsulfat enthält
A. P. 1 576 529 [1925]	W. MENDEL, New Yersey	Saures Fällbad, das unter anderm PO_4-Ionen enthält
„ „ 1 576 530 [1925] *E. P.* 248 750 [1926]	BRIT. ENKA ARTIF. SILK CORP.	Fällbad unter Zusatz von Nickel- und Kobaltsalzen
F. P. 624 446 [1926]	G. DONAGEMMA, Italien	Fällbadregeneration und Rückgewinnung der Salze
Ö. P. 105 883 [1926]	A. KÄMPF, Premnitz	Fällbad mit Zusatz von leimfällenden wasserlöslichen Sulfosäuren aromatischer und hydroaromatischer Körper unter Ausschluß von Phenolen
D. R. P. 450 242 [1924] *Ö. P.* 106 978 [1927]	H. HAWLIK, Breslau	Dem Fällbad aus Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Schwefelsäure wird Cadmiumsulfat zugesetzt
Belg. P. 335 916 [1926]	E. CZAPEK	Methylalkohol, Schwefelsäure, anorganische Salze
F. P. 620 797 [1926]	„ „	„ „ „ „
E. P. 257 924 [1926]	WOLFF & CO., E. CZAPEK und R. WEINGAND	„ „ „ „
F. P. 255 155 [1926]	WOLFF & CO. und E. CZAPEK	„ „ „ „
Norw. P. 44105 [1926]	WOLFF & CO., E. CZAPEK und R. WEINGAND	„ „ „ „
Poln. P. 7295 [1926]		„ „ „ „
Schw. P. 123 742 [1926]		„ „ „ „
Ung. P. 93639 [1926]		„ „ „ „
	e) Patente zur Herstellung von Hohlkörpern und Flaschenkapseln aus Viscose.	
D. R. P. 421 382 [1921]	WOLFF & CO., E. CZAPEK und R. WEINGAND	Hohlkörper
A. P. 1 591 000 [1924]		„
Belg. P. 318 840 [1924]	E. CZAPEK	„
E. P. 239 585 [1924]	WOLFF & CO., E. CZAPEK und R. WEINGAND	„
F. P. 582 582 [1924]	E. CZAPEK	„
D. R. P. 307 256 [1915]	*Heyden*	Herstellung von Hohlkörpern aus Cellulose
„ „ „ 316 526 [1917]	„	Herstellung von Hohlkörpern aus Cellulose (ausführliche Beschreibung)
D. P. a. C 37615 [1925]	„	Entfernung von Kapseln von der Tauchform
„ „ „ C 34961	„	Kapselschneidemaschine
„ „ „ C 34909	„	Kapselabstreifmaschine (Druckluft)
D. R. P. 457 542 [1925]	*Kalle*	Trocken zu versendende Schrumpfkapseln (enthält Türkischrotöl, Glycerin, Soda u. s. w.)

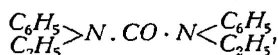
[1] Es sind hier nur solche Patente aufgeführt, die in der 5. Auflage (1926) von K. SÜVERN, „Die künstliche Seide" als Viscosefilmbäder nicht angeführt sind.

Patent	Patentnehmer	Inhalt
E. P. 261 046 [1926]	*Kalle*	Herstellung von Cellulosekapseln mit Inschriften
„ „ 262 714 [1926]	„	Metallglanzkapseln
„ „ 259 568 [1926]	„	Trocken zu versendende Schrumpfkapseln
Ö. P. 104 713 [1926] *A. P.* 1 576 631 [1924] *F. P.* 582 808 [1924]	SOC. D. GRINS ARTIF., Paris	Cellulosehydrathäute, mit Chlormagnesium haltbar gemacht
D. R. G. M. 1 002 049	A. SCHÜTZ	Vorrichtung zum Festhalten abgestreifter Celluloseüberzüge
Ö. P. 107 977 [1925]	G. BONWITT	Kapseln aus desesterifizierter Cellulose
A. P. 1 542 434 [1925]	„ „	„ „ „ „
„ „ 1 611 001 [1924]	CH. F. CROSS, London	Behandlung von Cellulosehydrat mit Chlorzink und Glycerin (Schrumpfung)
D. R. P. 118 554 [1901]	E. G. P. THOMAS & I. BONAV, Paris	Cellulosehohlkörper (Wursthüllen durch Behandlung mit Chlorzink, Bleiacetat u. s. w.)
D. R. G. M. 961 091 [1926]	WOLFF & CO., E. BAUER und R. WEINGAND	Seidenglanzkapseln
D. R. P. 455 962 [1925]	WOLFF & CO., E. CZAPEK und R. WEINGAND	Abnahme der Flaschenkapseln von der Tauchform
F. P. 625 160 [1926]	E. CZAPEK	„ „ „ „ „ „
Belg. P. 338 117 [1926]	„ „	„ „ „ „ „ „
E. P. 273 564 [1926]	WOLFF & CO., E. CZAPEK und R. WEINGAND	„ „ „ „ „ „
Ital. P. 254 852 [1926]	E. CZAPEK	„ „ „ „ „ „
Ö. P. 109 445 [1926]	WOLFF & CO., E. CZAPEK und R. WEINGAND	„ „ „ „ „ „
D. R. P. 449 244 [1925]	WOLFF & CO. und E. BAUER	Kapselabschneidung
Schw. P. 124 978 [1926]	WOLFF & CO., E. CZAPEK und E. BAUER	Metallglanzkapseln
Ital. P. 254 540 [1926]	E. CZAPEK	„
F. P. 625 125 [1926]	„	„
Belg. P. 338 116 [1926]	„	„
E. P. 276 206 [1926]	WOLFF & CO., E. CZAPEK und R. WEINGAND	„
D. R. G. M. 961 258 [1926]	WOLFF & CO., E. BAUER und E. CZAPEK	Goldglanzkapseln
„ „ „ „ 941 534 [1926] „ „ „ „ 916 869 [1925]	WOLFF & CO., E. CZAPEK und R. WEINGAND	Hochglanzkapseln Metallglanzkapseln

Literatur: P. E. ALTMANN, Cellophane. *Chem.-Ztg.* 49, 275 [1925]. *R. Weingand.*

Cenovis (LA ZYMA, A. G., Erlangen), Hefeextrakt als Pillengrundmasse. *Dohrn.*

Centralite (Zentralite) nennt man gewisse Derivate des Diphenylharnstoffs (Carbanilids). Centralit I ist symmetrischer Diäthyldiphenylharnstoff,



$$\frac{C_6H_5}{C_2H_5}{>}N \cdot CO \cdot N{<}\frac{C_6H_5}{C_2H_5},$$

Centralit II der entsprechende Dimethyldiphenylharnstoff. Ersterer schmilzt bei 79°, letzterer bei 121°. Ihre Darstellung s. bei Harnstoff.

Die Centralite dienen als ausgezeichnete Stabilisatoren für Nitrocellulose. In geringen Mengen (etwa 2% genügen) ihr zugesetzt, hindern sie deren Selbstzersetzung bzw. machen die Zersetzungsprodukte unschädlich (CLAESSEN, *D. R. P.*

178 133; s. auch *D. R. P.* 194 874). Auch Nitroglycerin wird durch einen Zusatz von Centralit stabilisiert; gleichzeitig wird dadurch die Explosionstemperatur von Nitroglycerinpulvern je nach der Menge des Zusatzes geändert (H. MURAOUR, *Bull. Soc. chim. France* [4] **39**, 841 [1926]).

Die Centralite gelatinieren gleich dem Campher die Nitrocellulose, haben aber vor ihm den Vorzug, nicht flüchtig zu sein. Für diesen Zweck kommt der Diäthyldiphenylharnstoff unter dem Namen Mollit I in den Handel.

Maßanalytische Bestimmung der Centralite im rauchlosen Pulver s. OLDŘICH TURECK, *Chem. Ztrlbl.* **1927**, II, 999. *G. Cohn.*

Cer, *Ce* s. u. Ceritmetalle und Erden, seltene.

Cera alba und **Cera flava** ist weißes und gelbes Bienenwachs, s. d. unter Wachs. Als Bestandteil von Salben und Pasten bei Zimmertemperatur meist fest, beim Erwärmen flüssig. Ceratum labiale, Lippenpomade. *Dohrn.*

Cerebos-Salz ist ein Speisesalz, das sich an feuchter Luft nicht zusammenballt. Es wird hergestellt durch Vermahlen von etwa 98% Salz mit 2% Natriumphosphat. Durch den Zusatz, der auch physiologisch wirken soll, werden die im Salz enthaltenen Chloride von Calcium und Magnesium in die unlöslichen Phosphate verwandelt. *F. Ullmann.*

Ceresin ist der Name für raffiniertes Erdwachs (s. d.).

Cerise (*Ciba*) B/25415 S, BB/25132 S, D, DN extra (*I. G.*), unreine Fuchsinsorten aus den Mutterlaugen der Krystallisation. *Ristenpart.*

Ceritmetalle und pyrophore Legierungen. Ceritmetalle sind die Elemente der Ceriterden, nämlich Cer, Lanthan, Praseodym, Neodym, Samarium, die zur Gruppe der seltenen Erden gehören und unter Erden, seltene abgehandelt werden. Alle diese Metalle besitzen eine dem Eisen ähnliche Farbe. Bei den vier erstgenannten Metallen lassen sich geringe Unterschiede in der Farbe feststellen, wenn man polierte Flächen nebeneinander betrachtet. Das Lanthan ist fast ganz rein weiß, etwa wie Zinn, das Cer ist etwas dunkler, mehr eisenähnlich, Neodym und Praseodym zeigen beim Vergleich mit den genannten Metallen einen schwachen Stich ins Tombakfarbene, der beim Praseodym etwas mehr hervortritt als beim Neodym. Die Politur hält sich am besten beim Praseodym, welches sich selbst nach Wochen an der Luft kaum verändert. Auch das Neodym ist ziemlich haltbar und läuft erst nach Stunden grau an. Am veränderlichsten ist das Lanthan, welches sofort bunt anläuft und an trockener Luft sich mit einer stahlblauen Schicht überzieht, die es vor weiterer Oxydation schützt, während es sich an feuchter Luft in weißes Hydroxyd verwandelt. Cer läuft an trockener Luft gelb, dann braun und zuletzt grau an. Samarium steht hinsichtlich seines Metallglanzes zwischen Silber und Eisen und läuft an der Luft bald gelb an.

	Atomgewicht	*Spez. Gew.* [1]	*Schmelzp.* [1]
Ce . . .	140,25	7,0424	623°
La . .	139,00	6,1545	810°
Nd . .	144,30	6,9563	840°
Pr . . .	140,9	6,4754	940°
Sm . .	150,4	7,7–7,8	–

[1] Nach MUTHMANN und WEISS.

Die Atomgewichte, spezifischen Gewichte und Schmelzpunkte der 5 Metalle sind in nebenstehender Tabelle zusammengestellt.

Der *Schmelzp.* von Samarium, der wesentlich höher als 1000° liegt, ist noch nicht ermittelt worden.

Cermetall ist sehr duktil; es läßt sich zu Platten aushämmern, zu Blech walzen und in der Wärme zu sehr biegsamem Draht ziehen.

Die Härte der 5 Metalle liegt zwischen Kalkspat und Flußspat. Sie lassen sich mit Blei, Zinn und Zink in folgende Härtereihe einordnen (nach MUTHMANN und WEISS):

„*Pb* — *Sn* — *Ce* — *La* — *Zn* — *Nd* — *Pr* — *Sm*“.

Die Verbrennungswärmen von Cer, Lanthan, Neodym und Praseodym sind von MUTHMANN und WEISS ermittelt worden und geben Aufschluß über die Verwendbarkeit der Metalle zu Reduktionszwecken nach der GOLDSCHMIDTschen Methode. Die folgende Tabelle ermöglicht einen Vergleich der Verbrennungswärmen und der daraus berechneten Bildungswärmen der Oxyde auf 1 *Mol.* und Äquivalent der 4 Ceritmetalle mit denen des Magnesiums und Aluminiums, die allgemein als Reduktionsmetalle verwendet werden.

1 *g* entwickelt	Bildungswärmen	
	auf 1 *Mol.*	auf 1 Äquivalent
Mg . . 5870,8 *Cal.*	MgO . . 143,0 *Kcal.*	$^1/_2 MgO$ . . 71,5 *Kcal.*
Al . 7140,0 „	Al_2O_3 . . 385,6 „	$^1/_6 Al_2O_3$ . . 64,3 „
Ce . . 1603,2 „	CeO_2 . . 224,6 „	$^1/_4 CeO_2$ . . 56,1 „
Pr . . 1466,8 „	Pr_2O_3 . . 412,4 „	$^1/_6 Pr_2O_3$ . . 68,7 „
Nd . . 1506,0 „	Nd_2O_3 . 435,1 „	$^1/_6 Nd_2O_3$ . . 72,5 „
La . . 1602,1 „	La_2O_3 . 444,7 „	$^1/_6 La_2O_3$ . . 74,1 „

Beim Erhitzen an der Luft verbrennen die Metalle unter heftigem Erglühen. Die niedrigste Entzündungstemperatur weist das Cermetall auf. Sie wurde von MUTHMANN und KRAFT im reinen Sauerstoff zwischen 150 und 180° gefunden. Bei Lanthan liegt die Entzündungstemperatur bei 440—460°. Die Metalle werden von kaltem Wasser nur langsam, von heißem schneller unter Wasserstoffentwicklung angegriffen. Von verdünnten Mineralsäuren, auch von *konz.* Salzsäure werden sie unter stürmischer Wasserstoffentwicklung gelöst.

Die in ihren Eigenschaften vorbeschriebenen fünf Ceritmetalle lassen sich nur nach sehr kostspieligen Verfahren rein gewinnen, so daß sie bis heute keinerlei technische Verwendung finden konnten. Indessen hat eine Legierung dieser Metalle, in der auch alle übrigen seltenen Erdmetalle enthalten sind, unter dem Namen Cermischmetall, technisches Cermetall oder Rohcer seit 20 Jahren in der Technik Bedeutung erlangt, u. zw. in der Zündwarenindustrie.

Das Cermischmetall, welches durchschnittlich 45—50% Cer, 39—46% Lanthan, Neodym, Praseodym, 2—4% Yttermetalle und andere Ceritmetalle, sowie 7% Eisen, Silicium und andere Beimengungen enthält, ist in physikalischer und chemischer Beziehung dem Cer sehr ähnlich. Physikalische Konstanten können naturgemäß für Mischmetall wegen seiner wechselnden Zusammensetzung nicht angegeben werden. In metallographischem Sinne stellt Cermischmetall ein sehr kompliziertes Mehrstoffsystem dar.

Der *Schmelzp.* des Metalls liegt sehr nahe demjenigen des Cers; auch das *spez. Gew.* ist ungefähr dasjenige vom Cer. Ähnlichkeit mit Cer besteht auch hinsichtlich der Farbe und der Haltbarkeit an der Luft. Auffallenderweise hat Cermischmetall eine höhere Verbrennungswärme als die Metalle Cer, Lanthan, Neodym und Praseodym, nämlich 1655,5 *Cal.* für 1 *g*. Dies entspricht für 1 *Mol.* 535,9 *Kcal.* und 1 Äquivalent 78,8 *Kcal.* und läßt darauf schließen, daß die noch im Mischmetall enthaltenen anderen Ceritmetalle, namentlich die Yttererdmetalle, noch höhere Bildungswärmen besitzen als die vier genannten Metalle.

Die Entzündungstemperatur von Mischmetall im reinen Sauerstoff liegt bei etwa 150°. Infolge dieser niedrigen Entzündungstemperatur gibt das Metall bei Behandlung mit einem Flintstein, mit einer Stahlbürste, einer Feile, einem Messer oder Schleifstein Funken, die sich zu einem sehr lebhaften Funkensprühen steigern können. Diese auffallende Eigenschaft, welche auch Cer und die anderen seltenen Erdmetalle aufweisen, ist besonders ausgeprägt bei Metall, welches an der bearbeiteten Fläche nicht blank, sondern mehr oder weniger stark angelaufen ist.

Geschichtliches. Sowohl Cermischmetall als auch einzelne seiner Bestandteile, namentlich das Cer, sind schon seit dem Anfang des vorigen Jahrhunderts bekannt. Letzteres wurde schon 1826 von MOSANDER in metallischer Form, wenn auch nicht rein, durch Zersetzung von Cerchlorid mit Kalium dargestellt. Das Reduktionsprodukt, das durch Waschen mit Alkohol gereinigt wurde, stellte ein braunes Pulver dar, das jedoch beim Reiben mit dem Polierstahl einen grauen, metallischen

Glanz annahm. Auch BERINGER erhielt 1842 das Cermischmetall noch in Pulverform, als er Ceritchlorid und Natrium in einem an einem Ende zugeschmolzenen Glasrohr erhitzte, während WÖHLER 1867 durch das Schmelzen dieser beiden Stoffe in einem Tiegel schon Metallkugeln erhielt, von denen einzelne 50–60 *mg* wogen. Während die Angabe, daß diese Kugeln in Wasser erst bei 100° Wasserstoff entwickelten, für einen verhältnismäßig hohen Reinheitsgrad spricht, schließen spätere Autoren aus dem zu 5,5 angegebenen niedrigen *spez. Gew.*, daß die Metallkugeln wohl mit Natrium legiert waren. WINKLER versuchte 1891, Ceroxyd mit Magnesium zu reduzieren, erhielt aber kein regulinisches Metall, sondern nur ein verunreinigtes schwarzes Pulver. In letzter Zeit ist wiederholt versucht worden, die Reduktionswirkung des Calciums zur Darstellung der Ceritmetalle zu benutzen. Eine diesbezügliche Patentanmeldung von SAMTER (1911), die aber bald zurückgezogen wurde, schilderte ein Verfahren, nach welchem aus den Oxyden und Salzen des Cers durch Reduktion mit Calcium große Cerreguli zu erhalten sein sollen. Legierungen sollen in der Weise hergestellt werden, daß man mit der Cerverbindung zusammen eine Verbindung des Zusatzmetalls der Reduktion unterwirft. MOLDENHAUER (*Chem.-Ztg.* **1914**, 147) hat durch Reduktion des Cerfluorids mit Calcium Legierungen mit etwa 12% *Ca* erhalten. Wurde gleichzeitig Eisenoxyd der Reduktion unterworfen, so entstand eine calciumfreie Eisenlegierung mit 40% Cer. Bei gleichzeitiger Verwendung von Calcium und Aluminium als Reduktionsmittel entstanden mit 60%iger Ausbeute Legierungen mit 25,3% *Ce*, 62,5% *Fe*, 10,2% *Al*, 1,2% *Si* und Spuren von *Ca*, *P* und *S*. Das *D. R. P.* 273 218 von DR. O. KNÖFLER & Co. schlägt vor, leicht oxydierbare Metalle, darunter auch Cer, aus ihren Verbindungen mittels Calciums so zu reduzieren, daß man dem Gemisch 5–10% Trioxymethylen beimengt. Beim Erhitzen entsteht aus letzterem Formaldehyd, der sich über 500° in Kohlenoxyd und Wasserstoff zersetzt und so eine reduzierende Atmosphäre bildet. Die erzeugten Metalle enthalten angeblich keinen oder nur geringe Mengen Sauerstoff. Dieses Verfahren ist für Cer sicherlich nicht anwendbar, da sich ja letzteres bei höherer Temperatur auch bei Gegenwart von Kohlenoxyd oxydiert; außerdem verbindet sich Cer auch mit Wasserstoff zu einem Hydrid. Eine Darstellung der Ceritmetalle oder deren Legierungen mit Calcium wäre heute überdies auch technisch gar nicht durchführbar, da der Preis von Calcium doppelt so hoch ist wie die Herstellungskosten des Cermischmetalls.

Durch Elektrolyse der geschmolzenen Chloride stellten die Ceritmetalle zum erstenmal BUNSEN, HILLEBRAND und NORTON dar. Sie hatten nur kleine Mengen der reinen Chloride zur Verfügung und arbeiteten daher nur mit Strömen von 4–5 *Amp.* und kleinen Apparaten. In letzteren bestand der Kathodenraum aus einem kleinen porösen Tonzylinder, der das geschmolzene Chlorid und die aus einem feinen Eisendraht bestehende Kathode enthielt; dieser Tonzylinder stand in einem gegen 100 *cm*³ fassenden Tiegel, der mit einem Gemisch von Kalium- und Natriumchlorid beschickt war; die Anode war ein Zylinder aus Eisenblech. Der Apparat wurde in einem mit Holzkohle beschickten Ofen geheizt, da eine Gasflamme eine Zersetzung des Cerchlorids bewirkt hätte. Es wurden nur Metallmengen von 4–5 *g* erhalten.

Im Jahre 1888 versuchte BORCHERS das Verfahren zu vereinfachen, indem er ein Gemisch der geschmolzenen Ceritchloride mit Kalium- und Natriumchlorid in einem Eisentiegel, der von außen geheizt wurde und zugleich als Kathode diente, mit einem Strom von 50 *Amp.* und 6–7 *V* der Elektrolyse unterwarf. Die Kathodenstromdichte war 0,1 *Amp./cm*². BORCHERS' Schüler STOCKEM setzte im Jahre 1901 diese Versuche fort und ging zu Apparaten über, bei denen der Elektrolyt durch den Elektrolysierstrom selbst im Schmelzfluß gehalten wurde. Dies ist bei der Darstellung des so äußerst reaktionsfähigen Cermetalls von großer Bedeutung; denn es läßt sich auf diese Weise am ehesten vermeiden, daß das abgeschiedene Metall aus der Tiegelwandung Verunreinigungen aufnimmt. Während nämlich bei der Wärmezufuhr von außen das Metall mit der kieselsäurehaltigen oder metallischen Wandung des Tiegels in Berührung kommt, ist es bei der Heizung durch den Elektrolysierstrom selbst möglich, durch Kühlung der Wandung eine Kruste des erstarrten Elektrolyten an der Tiegelwand zu erzeugen und dadurch eine Berührung der Schmelze und des geschmolzenen Metalls mit letzterer zu vermeiden.

Die Öfen, die MUTHMANN, HOFER und WEISS bei ihren Versuchen verwendeten und mit denen sie vorzügliche Resultate erzielten, sind darum auch nach diesem Prinzip gebaut. Sie benutzten trichterförmige, doppelwandige, von Kühlwasser durchflossene Rohrstutzen aus starkem Kupferblech. Die Kathodenkohle von 9 *mm* Durchmesser war in den Stutzen mit Asbestschnur eingedichtet, und die Anodenkohle von größerem Querschnitt konnte gehoben und gesenkt werden. Der Elektrolyt wurde mit einem zwischen den Elektroden eingeklemmten und durch den Strom auf helle Glut erhitzten Kohlenstäbchen eingeschmolzen und nach Entfernung des Glühstäbchens mit einer Stromstärke von 30–40 *Amp.* elektrolysiert, wobei gelegentlich etwas Kalium-Natriumchlorid zugesetzt wurde, um eine klare Schmelze zu erzielen. Erzielt wurden bei 2stündigem Arbeiten und bei 12–15 *V* Badspannung Ausbeuten von 23–29 *g* Cer.

Für die Herstellung größerer Mengen von Ceritmetallen bauten die genannten Autoren einen größeren, sog. „Wechselstromofen“, bei welchem zwei 5 *mm* starke, mit Wechselstrom beheizte Kohlenstäbchen den Elektrolyten im Schmelzfluß hielten. Dieser Ofen mit einer Kathodenkohle von 30 *mm* im Durchmesser lieferte bei 5–6stündigem Arbeiten mit 100 *Amp.* und 10–15 *V* schon 250–270 *g* Cer oder Mischmetall. Die besten Ausbeuten waren 750 *g* Metall in 6^h mit 120 *Amp.*, entsprechend einer Stromausbeute von 61%.

KELLERMANN vergrößerte den kleinen MUTHMANNschen trichterförmigen wassergekühlten Ofen mit 40 *cm*³ Inhalt zu einem Tiegel von etwa 3 *l* Fassungsraum, bei dem auf einmal etwa 2 *kg* Cermischchlorid eingeschmolzen werden konnten. Es wurden damit bei 4–5stündigem Arbeiten mit 300 *Amp.* Cerplatten von etwa 1 *kg* Gewicht erhalten.

MUTHMANN, WEISS und SCHEIDEMANTEL elektrolysierten Ceroxyde, die in Ceritfluorid gelöst waren, und bedienten sich hierzu eines Ofens, der im Prinzip dem HÉROULT-Ofen für die Aluminiumgewinnung vollkommen entspricht, nur daß er den für die Elektrolyse der Cersalze erforderlichen

Stromdichteverhältnissen angepaßt ist. Der gleichzeitig als Kathode dienende Schmelzraum ist ein aus 5 ACHESON-Graphitplatten bestehender Kasten, der durch mit Schlitzen versehene Schienen und Schraubenbolzen zusammengehalten wird. Die Ofenwände bestanden aus 13 *mm* dicken und 150 *mm* hohen Graphitplatten, die auf die Bodenplatte von 120 *mm* Breite und 140 *mm* Länge mit einem Brei aus Kohlenpulver und Sirup aufgekittet wurden. Der Ofen war auf einer gußeisernen Platte montiert; um die Wärmeableitung zu verhindern, wurde unter die Graphitplatte, die den Boden des Ofens bildete, eine isolierende Asbestschicht gelegt; ebenso konnten die Seitenwände nach Belieben mit Schamotteplatten geschützt werden. 2 Kohlenplatten von je 26 *mm* Dicke und 50 *mm* Breite, sowie eine dünne von 15 × 50 *mm* befanden sich als Anode in einem Anodenhalter. Im ganzen wurden 6 *kg* Fluorid und 2 *kg* Oxyd verschmolzen, die mit 1800 *Amp.* durch zwei zwischen die Elektroden eingeklemmte und zur Weißglut erhitzte Graphitstücke eingeschmolzen und mit 750 *Amp.* bei 7,5 *V* Badspannung elektrolysiert wurden. Die Kathodenstromdichte betrug 9 – 10 *Amp./cm²*, die Anodenstromdichte 3 *Amp./cm²*. Die Ausbeute bei einer Elektrolysendauer von 50' war 650 *g* Metall, was einer Stromausbeute von 57% entsprach. Das Metall wurde in schön geschmolzener, schlackenfreier Form erhalten.

Rohstoffe. Die Rohstoffe der Mischmetallfabrikation sind Ceritchlorid, Ceritfluorid, Calciumchlorid und Natriumchlorid.

Das Ceritchlorid soll folgenden Reinheitsansprüchen genügen: kein Sulfatgehalt; wenig Phosphorsäure; wenig Eisen; Cergehalt 45% der Ceritoxyde; nicht allzugroßer Chlorbariumgehalt; SiO_2-Gehalt unter 0,30%. Die Chloride sollen in Wasser klar, ohne Rückstand löslich sein.

Im nachfolgenden sind einige Analysen von deutschen Ceritchloriden angeführt:

Herkunft	Ceritoxyd[1]	Yttererden	$FeCl_3$	$CaCl_2$	SiO_2	Alkalichlorid
CHEMISCHE FABRIK DR. KNÖFLER, Plötzensee	42,87	0,98	0,29	2,17	0,11	1,70
CHEMISCHE FABRIK REIHERSTIEG	40,87	Spur	0,57	2,81	0,19	1,81
CHEMISCHE FABRIK FREIBERGER MULDE . . .	40,84	0,67	0,81	1,21	0,27	4,57
" " " " . . .	43,24	1,67	0,37	0,81	–	1,77

Herkunft	H_2SO_4	H_3PO_4	Im Ceritoxyd: Ceroxyd	Lanthanoxyd	Didymoxyd
CHEMISCHE FABRIK DR. KNÖFLER, Plötzensee	Spur	–	44,81	23,09	32,1
CHEMISCHE FABRIK REIHERSTIEG	Spur	–	40,07	23,23	36,7
CHEMISCHE FABRIK FREIBERGER MULDE . . .	Spur	Spur	42,57	24,53	32,9
" " " " . . .	0,30	–	83,27	7,93	8,8

Die ersten 3 Analysen betreffen normales Ceritchlorid und lassen erkennen, daß die schädlichen Beimengungen (SiO_2, H_2SO_4, H_3PO_4) unter den erlaubten Höchstgrenzen bleiben. Die Gehalte an Alkali- und Erdalkalichlorid haben für die Verwendbarkeit des Ceritchlorids keine Bedeutung, solange ihre Werte nicht besonders hoch werden.

Zur Herstellung[2] der Ceritchloride, wie sie für die Mischmetallfabrikation gebraucht werden, dienen Nebenprodukte der Monazitsandverarbeitung auf Thoriumnitrat (s. d. unter Thorium). Es sind dies entweder die Doppelcarbonate der Ceriterden mit Soda oder die Ceritsulfate. Aus beiden lassen sich reine Ceritchloridlaugen gewinnen, die dann, wie unten beschrieben, weiter auf feste Chloride verarbeitet werden.

Aus den Cerdoppelcarbonaten trennt man zunächst vor ihrer eigentlichen Überführung in Chloride durch Behandeln mit Salzsäure das Natrium als Kochsalz ab. Man gibt zu den in Wasser aufgeschlämmten Carbonaten in einem geräumigen Rührbottich bei gewöhnlicher Temperatur portionsweise Salzsäure, bis eine filtrierte Probe durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd anzeigt, daß Cer in Lösung geht. Die Zerlegung ist dann beendet, und man kann die Ceritcarbonate zweckmäßig durch mehrfaches Dekantieren im gleichen Gefäß salzfrei waschen, um darauf in ihm ihre weitere Lösung in Salzsäure vorzunehmen. Man verwendet rohe, möglichst schwefelsäurefreie Säure und löst unter Rühren kongoneutral. Hiernach gibt man zur Entfernung vorhandener Sulfate Chlorbariumlösung zu und fällt die Schwefelsäure genau aus. Dann preßt man den Niederschlag, der aus einem Gemenge von Thoriumphosphat und Bariumsulfat besteht, in einer Filterpresse ab und behandelt die Ceritchloridlösung, wie später beschrieben ist, weiter.

---

[1] In diesen Analysen wird, dem handelsüblichen Brauch folgend, das Cer als Ceritoxyd angegeben; es ist natürlich als Chlorid vorhanden.

[2] Bearbeitet von TH. GEUTHER.

Nach O. GAMBER (l. c.) stellt man aus Ceritsulfaten die Lösung der Ceritchloride, wie folgt, her. Die in einem Muffelofen auf 300° erhitzten Ceritsulfate werden nach dem Erkalten gemahlen und in möglichst kaltes und reines Wasser gebracht u. zw. so, daß hierbei 15° nicht überschritten werden. Hat man eine gesättigte Lösung erhalten, so werden durch Kochen die Sulfate wieder krystallinisch abgeschieden. Zur nachstehenden Überführung in Chloride wird der noch warme Krystallbrei der gereinigten Sulfate nach dem Abschleudern der Mutterlauge verwendet. Die Schleuderlauge ist wertlos und läuft fort.

Die Umsetzung der gereinigten Sulfate in Chloride kann in einem Rührbottich durch Eintragen in heiße Chlorcalcium- oder Chlorbariumlösung geschehen. Die Bariumverbindung ist, wenn auch teurer, doch vorzuziehen, da sich das ganz unlösliche Bariumsulfat bildet, das leichter als der löslichere Gips zu entfernen ist. Der auf die Menge der Sulfate ungefähr berechnete Anteil Bariumchlorid wird in doppelt soviel heißem Wasser gelöst, der vierte Teil der Lösung reserviert und erst dann allmählich zugefügt, wenn in der fortwährend gerührten Lauge keine Sulfatkrystalle mehr fühlbar sind. Solange noch eine filtrierte Probe mit Bariumchlorid eine Trübung gibt, ist noch unzersetztes Sulfat vorhanden. Ein höchst geringer Überschuß von Bariumchlorid am Schluß ist gestattet, ein solcher von Sulfat ist zu vermeiden. Zur besseren Abscheidung des schwefelsauren Bariums kann man nach beendeter Umsetzung etwas sulfat- und arsenfreie Salzsäure zugeben. In einer Filterpresse trennt man den Niederschlag von der Chloridlauge.

Die geringen Bestandteile von Eisen und Phosphorsäure, welche sich in den Chloriden noch vorfinden, sind nach Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd durch kleine Mengen von Natriumcarbonat oder auch mit Ammoniak fällbar. Zunächst fallen mit Soda Carbonate aus, die sich allmählich in Phosphate umwandeln. Daher muß die Flüssigkeit, nachdem man sie fast zum Sieden gebracht hat, 2^h gerührt werden. Nach dem Durchschicken durch eine Filterpresse wird dann die gereinigte, völlig klare Ceritchloridlösung erhalten.

Nach dem *D. R. P.* 340 457 der GESELLSCHAFT ZUR VERWERTUNG CHEMISCHER PRODUKTE kann man die Rohsulfate, welche bei der Monazitsandverarbeitung wasserfrei erhalten werden, reinigen, indem man sie in Lösung nahe bis zum Sieden erhitzt. Zu diesem Zwecke braucht man eine mit kaltem Wasser hergestellte Lösung von 80—100 *g* Ceritoxydgehalt in 1 *l*. Durch das Sieden scheiden sich die Sulfate rein aus.

Nach einem anderen Verfahren kann man die aus der Monazitsandverarbeitung stammenden krystallinischen Ceritsulfate ohne besondere Vorbereitung durch Umsetzung mit Natronlauge und Lösen der Hydroxyde in Salzsäure in Ceritchloride verwandeln. Zu diesem Zwecke werden die beim Lagern klumpig gewordenen Sulfate auf einem Desintegrator zunächst zerkleinert. In einen liegenden Druckzylinder mit Rührwerk wird Natronlauge eingebracht, wobei man 50 *kg* Natronlauge von 38° *Bé* auf 45 *kg* Sulfate rechnet. Man stellt zunächst den Dampf an und trägt die Sulfate unter fortgesetztem Rühren ein. Dann wird das Gefäß geschlossen und der Dampf so reguliert, daß der Druck 3 *Atm.* nicht übersteigt. In etwa 3^h ist die Umsetzung beendet. Nun wird der Inhalt des Zylinders durch eine Filterpresse geschickt, welche die Hydrate von der Glaubersalzlösung trennt. Die *konz.* Lösung, welche stets überschüssige Natronlauge enthalten muß, liefert nach dem Erkalten ziemlich reines krystallisiertes Glaubersalz. Die in der Presse gut ausgewaschenen Hydroxyde werden in geringem Überschuß in Salzsäure eingetragen, wie oben von vorhandener Schwefelsäure befreit, und die klar abgepreßte Ceritchloridlauge wird weiter verarbeitet.

Die Umsetzung kann man auch mit einem carbonatreichen, *konz.* Gaswasser vornehmen, das etwa 22—25 % Ammoniak enthält, und bekommt dann statt der Glaubersalzlösung eine besser zu verwertende Lösung von schwefelsaurem Ammoniak.

Allerdings braucht man zur vollständigen Umsetzung der Sulfate einen ziemlich großen Ammoniaküberschuß, den man vor dem Pressen mit Dampf abtreiben und in Schwefelsäure leiten muß. Die Sulfate müssen natürlich in das kalte Konzentrat eingetragen werden, und der Dampf darf erst dann vorsichtig angestellt werden, nachdem die Mischung in geschlossenem Gefäß etwa 2^h gerührt worden ist.

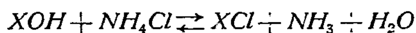
Zu ihrer Konzentration kann man die Chloridlaugen in eisernen Kesseln mit direktem Feuer eindampfen. Sobald ein in der Lösung stehendes Thermometer 150^0 C zeigt, wird der Kessel leer geschöpft und der Inhalt in geeignete Gefäße gebracht, in denen er zu einer festen, krystallinischen Masse erstarrt, die noch etwa 30% Wasser enthält. Ein lockeres Ceritchloridpulver mit noch ungefähr 7% Wassergehalt bekommt man, wenn man die etwa 26^0 *Bé* starke Chloridlauge in einem Dünnschichttrockner calciniert. In einzelnen Betrieben wurden zur Mischmetallherstellung die genannten noch wasserhaltigen Produkte verwendet, doch zieht man gewöhnlich vor, völlig wasserfreie Chloride, deren Herstellung S. 167 beschrieben ist, zu elektrolysieren.

Ceritfluoride. Ceritfluoride werden als Zuschläge bei der elektrolytischen Gewinnung des Mischmetalls (s. S. 171) gebraucht. Ihre Darstellung geschieht mit Hilfe der erwähnten Ceritchloridlauge. Zuerst löst man für eine Charge etwa 100 *kg* käufliches Natriumfluorid in heißem Wasser, läßt etwas abkühlen und fügt zur Ausfällung der Kieselsäure Salmiakgeist hinzu. Nachdem sich die Gallerte gut abgesetzt hat, zieht man die darüber stehende Flüssigkeit in einen tiefer befindlichen Rührbottich, gibt etwa 30 *l* Salzsäure hinzu und läßt Ceritchloridlauge unter fortwährendem Rühren so zufließen, daß noch ein geringer Überschuß an Natriumfluorid in Lösung bleibt. Die ausgefallenen Ceritfluoride werden durch eine Filterpresse geschickt und mit Wasser säurefrei gewaschen. Die aus der Presse ausgestoßenen Kuchen können auf einem mit Dampf geheizten Trockenplateau leicht völlig wasserfrei erhalten werden. Nach dem Trocknen enthält das Fluorid etwa 70% Ceritoxyde.

Das Ceritchlorid kann mit beliebigem Wassergehalt unmittelbar für die Mischmetallgewinnung verwendet werden. Es empfiehlt sich jedoch, im Interesse einer möglichst ökonomischen Fabrikation eine Entwässerung des Chlorids vorzunehmen. Für diesen Entwässerungsprozeß, der mit größter Sorgfalt durchgeführt werden muß, kommen Zusätze von Salmiak oder Calciumchlorid in Frage.

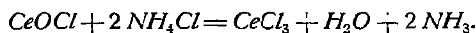
Bekanntlich gehört Ceritchlorid zu denjenigen Chloriden, die, wie auch beispielsweise Magnesiumchlorid, nicht durch einfaches Erhitzen entwässert werden können, da sie sich unter Bildung von Oxychloriden zersetzen. Ceritoxychlorid aber wirkt bei dem heute in der Ceritmetalltechnik ausschließlich angewendeten Verfahren der Schmelzelektrolyse außerordentlich störend.

Das Entwässerungsverfahren mit Salmiakzusatz wurde im Prinzip schon von BUNSEN angegeben und beruht darauf, daß bei höherer Temperatur infolge der Flüchtigkeit des Ammoniaks das Gleichgewicht der Reaktion



$$XOH + NH_4Cl \rightleftarrows XCl + NH_3 + H_2O$$

zugunsten der Chloridbildung verschoben wird:



$$CeOCl + 2\,NH_4Cl = CeCl_3 + H_2O + 2\,NH_3.$$

Nach dem BUNSENschen Verfahren werden der Lösung des Ceritchlorids etwa das 1½—2fache seines Gewichts an Salmiak zugesetzt. Die Lösung wird eingedampft und der Rückstand unter fortwährendem Rühren getrocknet. In kleinen Portionen wird dann so lange erhitzt, bis der Salmiak völlig entfernt ist, wobei jede Überhitzung zu vermeiden ist. Das Ceritchlorid (Cermischchlorid) wird hierbei als zartes, weißes Pulver erhalten, das völlig frei von Oxychlorid ist und sich klar in Wasser löst.

Für den technischen Entwässerungsprozeß wird der Salmiakzusatz nur auf 10—20% des Gewichts vom Ceritchlorid bemessen. Die Durchführung erfolgt in eingemauerten, eisernen Kesseln von etwa 1 *m* Durchmesser und 0,4 *m* Tiefe. Gußeiserne Rührwerke sorgen für dauerndes Abkratzen der Wandungen, so daß ein Antrocknen des Salzes nicht möglich ist. Die Erhitzung erfolgt durch direktes Feuer, dessen Temperatur für die letzte Phase der Entwässerung durch einen kleinen Ventilator noch erhöht werden kann. Das Ceritchlorid wird nach dem Salmiakzusatz mit so viel Wasser angesetzt, daß beim beginnenden Sieden vollkommene Lösung erfolgt. Der verwendete Salmiak soll rein, absolut frei von Sulfat sein. Es wird bis nahe an 127° gedampft, darnach erfolgt etwas Abkühlung, wobei die Masse teigig wird. Die Temperatur darf nur sehr langsam gesteigert werden. Bei 180°, höchstens 200°, soll der Prozeß beendet sein, andernfalls war die Temperatursteigerung zu rasch, oder es wurde nicht genügend gerührt. Oberhalb 200° erfolgt die Oxychloridbildung so rasch, daß von der Fortsetzung der Calcinationsarbeit kaum mehr ein günstiges Ergebnis erwartet werden kann. Eindampfen und Trocknen dauern mehrere Stunden. Die eigentliche Entwässerungsarbeit nimmt mindestens $3^1/_2{}^h$ in Anspruch. Die als feines, gelblich gefärbtes Pulver gewonnenen Chloride werden in gut verschließbare Blechgefäße gefüllt.

Zur Bestimmung des etwa noch vorhandenen geringen Wassergehaltes mischt man eine abgewogene Menge Ceritchlorid in einem Wägegläschen mit der 4—6fachen Menge von frisch erhitztem Bleioxyd, bedeckt das Gemisch noch mit einer Schicht des Oxyds, wägt und erhitzt nun allmählich bis auf 350°. Der dann beim Zurückwägen festgestellte Gewichtsverlust ergibt die Menge des Wassers, da das Bleioxyd ein gleichzeitiges Entweichen von Salzsäure verhindert.

Der Schmelzpunkt der entwässerten Ceritchloride ist verschieden und wird durch das Verhältnis der einzelnen Ceritmetalle in den Chloriden verändert. Die Schmelzpunkte der reinen Chloride sind bekannt. $CeCl_3$ schmilzt bei 850°, $LaCl_3$ bei 890°, $NdCl_3$ bei 785°, $PrCl_3$ bei 810°. Die Ceritchloride schmelzen erheblich leichter. Als *spez. Gew.* der geschmolzenen Chloride kann man rund 4 annehmen.

Das Entwässerungsverfahren mit Zusatz von Calciumchlorid ist zuerst beschrieben in dem *D. R. P.* 172529 [1905], das auf die ehemaligen ELEKTROCHEMISCHEN WERKE, G. M. B. H., BITTERFELD, jetzt *I. G.*, übertragen worden ist. Nach diesem Patent soll der Zusatz von Calciumchlorid so bemessen sein, daß die beiden Salze ungefähr im Verhältnis ihrer Molekulargewichtsmengen stehen; er soll aber nicht unter das Verhältnis $2\,CeCl_3 : CaCl_2$ sinken. Das Calciumchlorid soll beim Eindampfen, Calcinieren und Schmelzen des Gemisches die Umsetzung der Ceritchloride in Oxyd bzw. Oxychlorid besser verhindern als Salmiak. Das Verfahren, welches billiger arbeitet als das Salmiakverfahren, wird mit gutem Erfolge in der Ceritmetalltechnik angewendet, u. zw. werden zwei verschiedene Mischungen hergestellt. Die Mischung A enthält etwa gleiche Mengen von Ceritchlorid und Calciumchlorid, Mischung B etwa 4 Tl. Ceritchlorid auf 1 Tl. Calciumchlorid.

Die Calcination erfolgt wie bei dem Verfahren mit Salmiakzusatz in eisernen Kesseln, die aushebbar angeordnet sein müssen, wozu eine Kranbahn mit Flaschenzug erforderlich ist. Bei der Entwässerung mit Calciumchlorid erhält man nämlich das wasserfreie Ceritchlorid nicht als feines Pulver wie bei dem Salmiakprozeß, sondern als harte Masse, die sich durch Schlagen auf die Rückseite des Kesselbodens loslöst. Hierzu empfiehlt es sich noch, zur Erzielung eines elastischen Kesselbodens den Boden aus starkem Kesselblech zu machen, die Seitenwände aus Grauguß. Der Boden kann dann nach längerer Benutzung der Kessel leicht ausgewechselt werden. Die Calcinationsdauer einer Charge beträgt etwa $3^1/_2$—4^h. Zur Vermeidung einer Bildung von Oxychlorid darf die Temperatur nicht zu hoch steigen. Die nachfolgenden Analysen geben Aufschluß über den Gehalt an meist unvermeidlichem Oxychlorid des aus Ceritchlorid und Calciumchlorid bestehenden Mischsalzes:

	CeOCl
Mischsalz	0,00%
Mischsalz, calciniert	0,67%
Mischsalz (bei zu hoher Temperatur calciniert)	2,32%

Die Aufbewahrung des stark hygroskopischen entwässerten Mischsalzes erfolgt in den bereits beschriebenen luftdichten Behältern.

Das Ceritfluorid enthält als schädliche Beimengung vorwiegend Kieselsäure, wofür die erlaubte Höchstgrenze 1,0% beträgt. Der Kieselsäuregehalt soll aber möglichst unter 0,6% bleiben.

Als Chlorcalcium kommt das normale käufliche Calciumchlorid in Anwendung.

Das Natriumchlorid muß hohen Reinheitsforderungen entsprechen und darf vor allem keine Sulfate enthalten. Eventuell muß es mit Bariumchlorid schwefelsäurefrei gemacht werden. Außerdem muß es gut getrocknet und gemahlen werden.

Schmelzelektrolyse. Die Gewinnung der Ceritmetalle erfolgt ausschließlich durch Elektrolyse von Ceritverbindungen im Schmelzfluß. Die Vorgänge bei diesem elektrolytischen Prozeß sind sehr komplizierter Natur und teilweise noch gänzlich unerforscht, so daß man nur auf Erfahrungen und Mutmaßungen angewiesen ist.

Die für die Schmelzelektrolyse verwendeten Öfen sind von mannigfaltigster Art. Sie bestehen aus dem Elektrolysiergefäß und den Elektroden und lassen sich unterscheiden in Öfen mit horizontalem Ausgleich des Stromes zwischen den Elektroden und in solche, bei denen der Stromausgleich zwischen Anode und Kathode in senkrechter Richtung erfolgt.

Zu den Elektrolysieröfen mit horizontalem Stromausgleich gehören die Tiegelöfen, die die einfachste Anordnung eines Bades darstellen. Sie bestehen aus einem fast zylindrischen Graphittiegel, der im Innern mit Schamotte ausgekleidet ist und in den eine Kathode aus weichem Eisendraht und eine Anode aus ACHESON-Graphit lotrecht eintauchen. Die Abmessungen der Elektroden werden so bemessen, daß sich eine kathodische Stromdichte von 6—10 *Amp./cm*^{2} und eine Stromdichte an der Anode von 1,1—2 *Amp./cm*^{2} ergeben, daß also die Anodenstromdichte ungefähr $^1/_5$ der kathodischen Dichte beträgt. Beispielsweise werden verwendet bei einem Tiegel von 600 *cm*^{3} Inhalt eine Kathode aus einem 8 *mm* starken und 25 *cm* langen weichen Eisendraht und eine 15 *cm* lange Graphitanode vom Querschnitt 1,5—6 *cm*^{2}. Die Elektroden sind dabei in 25 *mm* Abstand ohne Stromunterbrechung heb- und senkbar. Die Tiegelöfen sind von einer ringförmigen Schamottemauerung umgeben und werden von außen beheizt, u. zw. meist durch Koksfeuerung.

Hierher gehören auch Ofenkonstruktionen, bei denen ein Graphittiegel als Anode wirkt und die Kathode in einen als Diaphragma wirkenden Schamottetiegel hineinragt, der in das Innere des Graphittiegels gesetzt wird und als Metallsammler dient.

Die Vorteile bei diesen mit horizontalem Stromausgleich wirkenden Öfen beruhen namentlich darin, daß die Vorgänge an den Elektroden gut verfolgt werden können, daß das abgeschiedene Metall nicht unter Stromschluß steht und daß schlammige Massen, die das Metall bedecken, den Stromdurchgang nicht stören, vielmehr das abgeschiedene Metall schützen. Außerdem läßt sich die wirksame Kathodenfläche durch Heben und Senken des Drahtes beliebig verkleinern und vergrößern, ev. durch Einsetzen dünnerer Drähte noch weitgehender ändern. Endlich kann nach Beendigung des Prozesses nacherhitzt und bequem ausgegossen werden.

Der horizontale Stromausgleich beeinflußt aber den Elektrolysierprozeß auch in nachteiliger Weise. Infolge der im Elektrolyten vorhandenen Bewegung wird

chlorhaltige Schmelze an die Kathode herangeführt, wodurch Auflösung von abgeschiedenem Metall erfolgt. Bei genügender Abscheidung von Metall kann dieses als Mittelleiter wirken, d. h. es verhält sich unter der Anode wie Kathode und unter dem kathodischen Draht wie Anode, so daß das abgeschiedene Metall wieder zu Chlorid gelöst wird.

Die Tiegelöfen eignen sich besonders für Versuchselektrolysen und werden zu mehreren hintereinander geschaltet. Es können im Tiegel auch 2 Eisenkathoden mit einer dazwischen liegenden Anode angeordnet werden. Das Eisen der Kathode soll möglichst weich sein; an Stahl und Gußeisen haftet Ceritmetall schlecht.

In der Technik werden meist Elektrolysieröfen mit senkrechtem Stromausgleich benutzt, die die mannigfachsten Konstruktionen aufweisen. Bei diesen Öfen besteht das Elektrolysiergefäß aus einem Schacht von Kasten-, Zylinder- oder Trichterform, der aus einem Mantel von starkem Eisenblech gebildet wird, welcher im Innern mit Dinassteinen oder Klinkersteinen ausgefüttert ist. Die Dimensionen des Schachtes errechnen sich aus der Stromstärke und den Stromdichten, wobei zu berücksichtigen ist, daß die Kathode als Bodenelektrode eingesetzt ist und dadurch das abgeschiedene Metall die Rolle der Kathode übernimmt.

Bei 1000 *Amp.* muß die Kathodenfläche zur Erzielung einer Stromdichte von 10 *Amp.*/cm^2 100 cm^2 und die Anodenfläche 500 cm^2 bei einer anodischen Stromdichte von 2 *Amp.*/cm^2 haben:

Schachtquerschnitt	1000 *Amp.*	2000 *Amp.*	5000 *Amp.*
Am Boden des Schachtes	10 × 10 *cm*	14 × 14 *cm*	22,5 × 22,5 *cm*
6 *cm* über dem Boden	22 × 22 *cm*	28 × 28 *cm*	34 × 34 *cm*

Die Höhe des Schachtes ist meist 25 *cm*, unabhängig von der Ofengröße. Der Schachtboden hat einen Stutzen, in den der Kathodenrundstab aus Kohle, Graphit oder Eisen mit Asbest und Wasserglas eingekittet wird. Die Graphitanode, die in den Ofenschacht hineinragt, ist durch eine Handwinde verschiebbar.

Die Öfen können auf kleinen Wagen montiert sein, müssen aber dann gegen das Fahrgestell der Wagen gut isoliert sein. Meist sind 4 Elektrolysenbäder in Hintereinanderschaltung angeordnet. Der Ofenschacht läßt sich auch auf eine als Kathode wirkende gußeiserne Platte aufsetzen. Stichlöcher für das Metall oder die Schmelze sind nicht notwendig.

Es sind für die technische Fabrikation von Mischmetall auch Öfen mit kühlbarem Metallschacht gebaut worden. Auf einer Eisenplatte ruht mit breiten Flanschen ein Hohlzylinder oder ein hohles Prisma aus Kesselblech mit doppelter Wand, durch die Kühlwasser zirkuliert. Damit dabei die Bodenplatte als Kathode nicht zu kalt wird, wird ein runder Kohlenblock, dessen Durchmesser etwa 1 *cm* kleiner ist als der Schachtdurchmesser, auf die Bodenplatte gelegt.

Jeder Elektrolysierofen ist zur Kontrolle der Badspannung mit einem Voltmeter versehen. Bei hintereinandergeschalteten Öfen ist nur ein gemeinsames Ampèremeter zur Anzeige der Stromstärke nötig.

Für die Durchführung der Schmelzelektrolyse sind die verschiedensten Ceritprodukte verwendbar. Zunächst läßt sich Ceritchlorid mit einem Wassergehalt bis zu 35% elektrolysieren, sofern entweder das dabei sich stark bildende Oxychlorid durch einen Zusatz von Ceritfluorid (etwa 1 Tl. Fluorid auf 4 Tl. Chlorid) in Lösung gebracht wird und dadurch auch dem elektrolytischen Zersetzungsprozeß unterworfen wird, oder indem dem Ceritchlorid 10—20% wasserfreies Calciumchlorid zugesetzt werden. Das erste Verfahren mit dem Zusatz des teuren Ceritfluorids, das elektrolytisch nicht zersetzt wird, arbeitet mit großem Ceritsalzverbrauch und ist daher als unökonomisch von der Technik aufgegeben worden. Bei dem Verfahren mit dem Calciumchloridzusatz läßt sich eine befriedigende Materialausbeute erzielen von etwa 65%; indessen sind die Stromausbeuten sehr mäßig und betragen nur 25%. Außerdem ist der während der Elektrolyse stattfindende

Entwässerungsprozeß des Ceritchlorids in mannigfacher Beziehung unbequem, so daß heute das Ceritchlorid nur noch als wasserfreies Produkt zur Elektrolyse gelangt.

Entwässerte Ceritchloride enthalten etwa 57% Cermischmetall, so daß theoretisch $1^3/_4$ *kg* trockene Chloride rund 1 *kg* Mischmetall liefern würden. Im allgemeinen wird bei der Fabrikation eine Metallausbeute bis zu 65% erreicht.

Das wasserfreie Ceritchlorid wird, sofern es durch Salmiakzusatz gewonnen wurde, zweckmäßig unter Zusatz von Natriumchlorid elektrolysiert. Hierbei beteiligt sich bei Vorhandensein einer genügenden Menge Ceritchlorid das Natriumchlorid an der Elektrolyse nicht. Erst bei Ceritchloridmangel erfolgt Abscheidung von Natriummetall, das zu Oxyd verbrennt und durch Umsetzung zwischen Natriumoxyd und Ceritchlorid Veranlassung zur Bildung von schädlichem Oxychlorid gibt. Die Bedeutung des Chlornatriumzusatzes, dem man anfänglich nur die Wirkung eines Flußmittels zuschrieb, ergibt sich aus folgendem. Die Ceritmetalle haben, wie verschiedene andere Metalle (Zink, Blei), die Neigung, sog. Metallnebel zu bilden, d. h. sich in ihrem geschmolzenen Salze zu zerstäuben bzw. kolloidal zu lösen. Diese Ceritmetallnebel führen dazu, daß dieses zerstäubte abgeschiedene Metall durch Diffusion oder Wirbel in die Nähe der Anode gerät und dort zu Chlorid verbrannt wird, was naturgemäß zu Stromverlusten führen muß. Diese Nebelbildung bei Mischmetall wird besonders durch hohe Temperatur beim Elektrolysierprozeß begünstigt. Das Natriumchlorid verringert nun die Metallnebelbildung sehr erheblich und schränkt den schädlichen Einfluß einer etwa zu hohen Elektrolysiertemperatur ein. Da das Natriumchlorid ziemlich leichtflüchtig ist, muß es häufiger nachgetragen werden.

Zur Inbetriebsetzung der Elektrolyse wird eine Widerstandskohle zwischen die Elektroden gesetzt, die durch den Stromdurchgang weißglühend wird und ein Gemenge von etwa 3 Tl. trockenem Ceritchlorid und 1 Tl. Natriumchlorid zum Schmelzen bringt. Nach genügendem Fluß wird die Widerstandskohle entfernt und die Elektrolyse eingeleitet unter weiterem allmählichen Eintragen von Ceritchlorid und Natriumchlorid. Die Einhaltung einer bestimmten Temperatur ist besonders wichtig. Sie muß höher sein als der Schmelzpunkt vom Mischmetall, darf aber auch ein gewisses Maß nicht übersteigen. Die besten Erfolge sollen bei 840—850° zu erzielen sein. Die Kontrolle der Temperatur läßt sich am besten mit einem optischen Pyrometer vornehmen. Höhere Temperatur begünstigt die Bildung von Metallnebeln außerordentlich. Andererseits kann durch eine Erhöhung der Stromdichte die Lösegeschwindigkeit von Mischmetall verringert werden. Es ist daher das Optimum der Metallausbeute an eine ganz bestimmte Stromdichte und Temperatur gebunden. Zu kalte Schmelzen geben Bildung von Metallschwamm. Es bilden sich Äste von kleinen, aneinandergereihten Krystallen, die sich untereinander verfilzen. Nach beendeter Elektrolyse wird entweder das Mischmetall mit Haken herausgehoben, oder es wird das Elektrolysiergefäß durch Umkippen ausgestürzt und der Mischmetallregulus, der sich sehr leicht von der Schlacke trennt, gewonnen. Bei einer Stromstärke von 1300 *Amp.* lassen sich nach einer Elektrolysierdauer von $10-12^h$ 8—15 *kg* Mischmetall gewinnen, je nach der Stromausbeute, die bei 8 *kg* Metall 32% und bei 15 *kg* 60% beträgt (nach der Theorie scheiden 1000 *Amp.* in 1^h 1,75 *kg* Mischmetall ab). Es kann in der Praxis durchschnittlich mit einer Stromausbeute von 40% gerechnet werden, was einem sehr unbefriedigenden Wirkungsgrade entspricht. Zum Vergleich seien die Stromausbeuten bei der Aluminium-Schmelzelektrolyse erwähnt, die sich zwischen 70 und 95% bewegen. Die Badspannung schwankt zwischen 6,5 und 10 *V.* Das anodisch auftretende Chlor wird mit Steingutexhaustoren abgesaugt und zweckmäßig vor Eintritt in einen Abzugsschlot durch einen mit gelöschtem Kalk oder mit Kalkmilch beschickten Absorptionsapparat geleitet.

Bei dem mit Chlorcalciumzusatz entwässerten Ceritchlorid wird bei der Inbetriebsetzung der Elektrolyse unter Benutzung der bereits erwähnten Widerstandskohle zunächst die Mischung A des Mischsalzes verwendet, bis die etwa 1^h währende Einschmelzperiode beendet ist. Darnach gelangt die Mischung B zur Eintragung in kleinen Mengen, deren Zeitpunkt durch die Betriebserfahrung erprobt werden muß.

Die mit Außenheizung arbeitenden Tiegelöfen bedürfen für die Einschmelzperiode keines Stromaufwandes.

Elektrolysiert wird mit Stromstärken von 1000—5000 *Amp.* Außer der elektrolytischen Zerlegung von geschmolzenem Ceritchlorid ist auch die Elektrolyse von Ceritoxyden, die in geschmolzenem Ceritfluorid gelöst sind, für die Mischmetallgewinnung durchführbar, wie bereits im geschichtlichen Teil erwähnt wurde. Dieses, dem Prozeß der Aluminiumgewinnung analoge Verfahren blieb aber auf laboratoriumsmäßige Versuche beschränkt und ließ sich bisher für die Mischmetalltechnik noch nicht verwerten. Der Grund hierfür ist hauptsächlich in dem sehr hohen Schmelzpunkt des Ceritfluorids zu suchen.

Das aus dem Elektrolysierofen erhaltene Mischmetall ist von verschiedener Güte. Wenn es durchwegs metallisch und nicht von Schlackenmassen oder unzersetztem Elektrolyt durchsetzt ist, so kann es unmittelbar gelagert werden. Enthält es jedoch noch Verunreinigungen, so muß es nochmals umgeschmolzen werden, um es lagerfähig zu machen. Diese Raffination erfolgt in der Regel in einem Graphittiegel unter einer Schutzdecke von geschmolzenem Natriumchlorid oder einem Gemisch von Kalium- und Natriumchlorid. Das Metall wird nach dem Abschlacken der Salzdecke, die die Verunreinigungen aufnimmt, in Formen gegossen, die derart beschaffen sind, daß die erhaltenen Mischmetallbarren bequem zerkleinert werden können.

Nachstehend seien einige Analysen von Mischmetall aufgeführt:

Ceritmetalle:	*Fe*	*Al*	*Ca*	*Si*
93,52%	4,60%	0,60%	0,40%	0,53%
92,78%	5,10%	0,75%	0,23%	0,87%

Das Eisen entstammt der Eisenkathode, das Silicium der Ausfütterung des Elektrolysiergefäßes; Aluminium und Calcium sind aus dem Elektrolyten mitabgeschieden.

Erwähnt sei noch, daß die Haltbarkeit des Mischmetalls durch einen Gehalt an Ceritcarbid sehr beeinträchtigt wird, das dadurch entsteht, daß die Kohlenbzw. Graphitanoden durch die starke Erhitzung beim Stromdurchgang zerstäuben und so Anodenteilchen in die Schmelze gelangen.

Die Herstellungskosten vom Mischmetall sind wesentlich abhängig vom Preise des Ceritchlorids und des elektrischen Stromes. Da heute das Ceritchlorid allgemein auf der Basis von Ceritoxyd gehandelt wird, so soll auch der Verbrauch an Ceritoxyd angegeben werden. Die Mischmetallindustrie arbeitet heute durchschnittlich mit einem Verbrauch von 2 *kg* Ceritoxyd im Ceritchlorid und 25 *kWh* je 1 *kg* Metall.

Bei einem Preise von M. 1,50 für 1 *kg* Ceritoxyd und M. 0,02 für 1 *kWh* dürfte sich der Herstellungspreis auf rund 6 M. für 1 *kg* Mischmetall belaufen. Da das Metall heute einen wesentlich höheren Gestehungspreis nicht mehr verträgt, so ist die Mischmetalltechnik wie viele andere elektrochemischen Industriezweige auf billigen Strombezug angewiesen.

Es ist in mannigfacher Weise versucht worden, für die Mischmetallgewinnung das Verfahren der Schmelzelektrolyse durch andere metallurgische Verfahren zu ersetzen, die eventuell eine Verbilligung des Metalls ermöglichen sollten. So wurde hauptsächlich versucht, Ceritoxyd und Ceritsalze (Chlorid und Fluorid) mit Aluminium, Calcium und Calciumsilicid zu reduzieren. Es lassen sich Ceritchlorid und Ceritfluorid mit Calcium und Calciumsilicid reduzieren, wobei jedoch calcium- und

siliciumhaltige Produkte entstehen, die technisch nicht verwertbar sind. Calcium würde zudem als Reduktionsmetall zu teuer sein. So stellte MOLDENHAUER durch Reduktion von Cerfluorid mit Calcium unter Anwendung von 10% Calciumüberschuß nach Art des aluminothermischen Verfahrens eine Legierung von 86% Cer und 12% Calcium her mit sehr schlechter Ausbeute. Des weiteren wurde durch Reduktion eines Gemenges von Eisenoxyd und Cerfluorid durch Aluminium in 60%iger Ausbeute eine Legierung erhalten von 62,5% *Fe*, 25,3% *Ce*, 10,2% *Al*, 1,2% *Si*.

Alle derartigen Versuche haben zu keinem irgendwie brauchbaren Verfahren für die Mischmetallerzeugung geführt.

Verwendung. Die seit etwa 20 Jahren bestehende Mischmetallindustrie verdankt ihre Entstehung der Verwendung des Metalls für die Herstellung von pyrophoren Ceritmetallegierungen (Cereisen, Zündmetall). Diese Verwendung ist bis heute noch die einzige technische Anwendung geblieben, welche das Mischmetall gefunden hat. Wohl hat es nicht an Versuchen gefehlt, das Metall auch für andere technische Zwecke zu verwerten. So sollte es in der Legierungstechnik Eingang finden zur Veredelung von Metallen. Ein diesbezügliches *D. R. P.* 246484 [1911], von W. BORCHERS und O. BARTH beansprucht den Schutz für ein Verfahren zur Veredelung von Aluminium durch Legieren mit Ceritmetall in Mengen bis zu etwa 0,2%. Das Verfahren hat jedoch keine technische Bedeutung erlangt.

Auch die Erwartung, daß das Mischmetall sich für die Feuerwerkerei oder infolge seiner hohen Verbrennungswärme zur Darstellung von Metallen durch Reduktion nach Art des GOLDSCHMIDTschen Verfahrens technisch verwenden lassen könnte, hat sich nicht erfüllt.

Statistik. Die Mischmetallfabrikation ist ausschließlich angegliedert an die Zündmetallfabriken, die in Deutschland, Österreich, Frankreich, den Vereinigten Staaten von Amerika, in Polen und Spanien bestehen. Die Welterzeugung an Mischmetall beträgt z. Z. schätzungsweise 60000—70000 *kg* Metall im Jahre, wovon in Deutschland etwa ein Drittel fabriziert wird. Das Mischmetall wird nicht in den Handel gebracht, so daß eine Zündmetallfabrikation ohne eigene Mischmetallerzeugung nicht möglich ist.

Ceritmetallegierungen (Cereisen, Zündmetall).

Die Ceritmetalle besitzen eine hohe Mischbarkeit mit anderen Metallen und sind mit allen Metallen legierbar. Diese Ceritmetallegierungen zeigen zum Teil einen sehr interessanten inneren Aufbau, der durch die bemerkenswerten Arbeiten von VOGEL (*Ztschr. anorgan. Chem.* **1911**, 72, 327; **1917**, 99, 25) und HANAMANN (Intern. Ztschr. f. Metallogr. **1915**, VII, 211) festgestellt wurde.

Technische Bedeutung haben jedoch nur erlangt die unter dem Namen Cereisen oder Zündmetall bekanntgewordenen sog. pyrophoren Ceritmetall- oder Mischmetallegierungen. Pyrophor im wahren Sinne des Wortes, d. h. selbstentzündlich, sind von den Ceritmetallegierungen nur die Quecksilberlegierungen des Cers, die von BECK in den *D. R. P.* 223451 und 224191 eingehend beschrieben sind. Diese Ceramalgame entzünden sich bei gewisser Zusammensetzung bei Berührung mit Luft sofort unter heftigem Funkensprühen und sollten außer für technische Zündzwecke insbesondere für Brandgeschosse zur Zerstörung von Luftschiffen Verwendung finden (*D. R. P.* 243828, BECK, Niederschöneweide b. Berlin). Alle umfangreichen Versuche, die selbstentzündlichen Cerquecksilberlegierungen für Zünd- und Schießzwecke zu verwerten, blieben jedoch erfolglos.

Alle übrigen als „pyrophor" bezeichneten Ceritmetallegierungen sind nicht selbstentzündlich, sondern besitzen nur die Fähigkeit, beim Feilen, Ritzen und Schaben mit einem harten, scharfen Gegenstande Funken zu geben. Diese Fähigkeit des Funkengebens besitzen allerdings nicht nur Ceritmetallegierungen, sondern auch neben Stahl noch andere harte und spröde Metalle, bei denen durch geeignete mechanische Beanspruchung die abgerissenen Teilchen von der bei ihrer Abtrennung erzeugten Reibungswärme bis auf ihre Entzündungstemperatur erhitzt werden. Hierher gehören Legierungen des Antimons und Eisens mit oder ohne Zusatz von

Leichtmetallen (*D. R. P.* 215695, KRIEGER, Berlin) und Legierungen von Mangan und Antimon, welche über 10% Antimon enthalten, mit oder ohne Zusätze anderer Metalle (*D. R. P.* 224231, KRIEGER, Berlin). Diese Legierungen funken aber nur dann, wenn sie mit stumpfwinklig gestellten Reibern gestrichen werden, sind also in den allgemein eingeführten Zünderkonstruktionen nicht anwendbar.

Die pyrophoren Ceritmetallegierungen sind nun infolge ihrer niederen Entzündungstemperatur, die zwischen 150 und 200^0 liegt, besonders geeignet zur Funkenbildung und zu dem dadurch möglichen Zünden von Gasen und Gasgemischen. Die Übertragung der Bezeichnung „pyrophor" von ihrer ursprünglichen Bedeutung auf die Eigenschaft von Körpern, mit einem sehr kleinen Aufwand mechanischer Arbeit Funken zu liefern, die Gase entzünden, rührt von AUER VON WELSBACH her, dem Begründer der Zündmetallindustrie. AUER war der Ansicht, daß die reinen Cermetalle keine pyrophoren Eigenschaften besitzen, sondern daß diese nur den Legierungen mit Schwermetallen bzw. den durch geringe Beimengungen verunreinigten Ceritmetallen zukommen.

Über die Ursachen der Entzündung der bei der Bearbeitung der pyrophoren Ceritmetallegierungen abspringenden Teilchen sind verschiedene Ansichten geäußert worden. Während allgemein die einfachste Erklärung gefunden wurde, daß nämlich die Reibungswärme die abspringenden Teilchen auf ihre Entzündungstemperatur erhitzt und so ihre Verbrennung bewirkt, wurde andererseits die viel bestrittene Annahme gemacht, daß sich oberflächlich pyrophore niedere Oxyde (Suboxyde) bilden sollen. Einen befriedigenden Aufschluß über die Pyrophorität brachten erst die Untersuchungen von VOGEL über die Konstitution der Cerlegierungen. Auf Grund der von ihm aufgestellten Zustandsdiagramme der Cer-Eisen-Legierungen führt VOGEL die Pyrophorität der Cerlegierungen zurück auf das Vorhandensein einer harten intermolekularen Verbindung des Cers mit dem betreffenden Metalle in einer weichen cerreicheren Masse. Beim Reiben werden von der sehr fein zerteilten weicheren Masse kleine Spänchen — die sich leichter entzünden als die groben — losgerissen und dienen gewissermaßen als Initialzünder für die schwerer entzündliche, aber mit heißerem Funken brennende Verbindung.

Von allen pyrophoren Ceritmetallegierungen hat sich in der Zündmetallindustrie nur die Mischmetall-Eisen-Legierung behauptet, die in dem seit dem 31. Juli 1926 abgelaufenen *D. R. P.* 154807 von AUER beschrieben ist. Die heutigen Zündmetallfabrikate haben einen Eisengehalt, schwankend von 18—30%, neben geringen Zusätzen von anderen Metallen, wie Aluminium, Zink, Magnesium und Kupfer. Nur für eine Spezialverwendung in den Zündvorrichtungen der Grubenlampen wird eine reine Mischmetall-Zink-Legierung hergestellt.

Geschichtliches. Die geschichtliche Entwicklung der Zündmetallindustrie sei durch die folgende Zusammenstellung der wichtigsten deutschen Reichspatente zur Herstellung und Verbesserung der pyrophoren Legierungen beleuchtet:

D. R. P. 154807, AUER VON WELSBACH, Wien: Verwendung von pyrophoren Metallegierungen, bestehend aus einem oder mehreren der Metalle der Edelerden mit einem Zusatz von etwa 30% eines Schwermetalls, besonders von Eisen, Kobalt und Nickel, einzeln oder zusammen, zum Zünden von Gasen oder Gasgemischen (vom 31. Juli 1903 ab).

D. R. P. 237683, LUCIUMWERK, G. M. B. H., Berlin: Verfahren zur Herstellung pyrophorer Massen für Zünd- und Leuchtzwecke mit Hilfe von Edelerdmetallen, dadurch gekennzeichnet, daß diese Metalle mit Silicium oder Bor in der für die Herstellung der Legierungen üblichen Weise vereinigt werden (vom 30. September 1908 ab).

D. R. P. 254512, LUCIUMWERK, G. M. B. H., Berlin: Pyrophore Masse zur Entzündung brennbarer gasförmiger und flüssiger Körper, gekennzeichnet durch Verwendung von Cersilicium (vom 30. September 1908 ab).

D. R. P. 238127, KUNHEIM & CO., Berlin: Verfahren, den Metallen der Edelerden pyrophore Eigenschaften zu verleihen, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalle in zerkleinertem Zustande für sich oder mit geeigneten Zusätzen, die infolge ihrer Härte beim Reiben Wärme erzeugen oder mit den abgetrennten Metallteilchen chemisch reagieren, durch hohen Druck verdichtet werden (vom 19. Juli 1908 ab).

D. R. P. 238128, KUNHEIM & CO., Berlin: 1. Verfahren zur Herstellung luftbeständiger hochpyrophorer Metallmassen, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrüre der Edelerdmetalle, einzeln oder

in Mischung miteinander, mit anderen Metallen – insbesondere Magnesium, Calcium, Aluminium – oder deren Hydrüren zusammengeschmolzen und gegebenenfalls mit Wasserstoff nachbehandelt werden. 2. Herstellungsverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß Metalle der Edelerden, einzeln oder in Mischung miteinander, mit den Zusatzmetallen legiert und die so erhaltenen Legierungen im Wasserstoffstrom so lange bei geeigneter Temperatur erhitzt werden, bis sie die gewünschte Pyrophorität und Luftbeständigkeit besitzen (vom 26. Januar 1909 ab).

D. R. P. 378 593, CHEMISCHE FABRIKEN KUNHEIM & CO. A.-G., Berlin-Niederschöneweide: Zündstein für Pyrophorfeuerzeuge od. dgl. aus Cermetallegierungen, dadurch gekennzeichnet, daß derselbe durch Pressen hergestellt ist (vom 1. November 1919 ab).

Deutsches Gebrauchsmuster Nr. 725 694, CHEMISCHE FABRIKEN KUNHEIM & CO. A.-G., Berlin-Niederschöneweide: Beliebig lange, porenfreie, glatte gezogene oder gepreßte Stäbe und Drähte aus Cerzündmetall.

MUTHMANN und seine Schüler haben schon in der Zeit vor der grundlegenden Erfindung von AUER VON WELSBACH pyrophore Cerlegierungen im Laboratorium hergestellt, erkannten aber deren technische Anwendbarkeit nicht. Auch die AUERschen Cerlegierungen gelangten erst 5 Jahre nach ihrer Patentierung zu einer praktischen Verwendung, als es in Österreich zuerst gelungen war, Luntenfeuerzeuge und mit Benzinlämpchen versehene einfache Streich- und auch automatische Feuerzeuge zu konstruieren. Das Zündmetall und die damit ausgerüsteten Zündvorrichtungen fanden dann rasche Verbreitung, und die Zündmetallindustrie, die von AUER in den Treibacher Chemischen Werken in Österreich gegründet wurde, entwickelte sich dann alsbald auch in Deutschland in großem Umfange.

Rohstoffe. Die Rohstoffe der Zündmetallfabrikation sind Cermischmetall, Eisen, Zink, Magnesium, Aluminium, Kupfer, Natrium-, Kalium- und Bariumchlorid.

Das Mischmetall muß einen Gehalt an Cer von mindestens 35% aufweisen; es hat in der Regel 45–50% *Ce*. Es hat sich nämlich gezeigt, daß die anderen Erdmetalle (Lanthan, Neodym und Praseodym) mit Eisen keine brauchbaren pyrophoren Legierungen bilden und daß die Pyrophorität bei den Mischmetall-Eisen-Legierungen unter das technisch gebotene Maß sinken kann, wenn der Gehalt an Cer 35% wesentlich unterschreitet. Das Mischmetall soll außerdem möglichst schlackenfrei sein.

Das Eisen kann in Form von Pulver oder von möglichst dünnem, auf ein entsprechend kleines Volumen zusammengehämmertem Eisendraht (0,1 *mm* Durchmesser) verwendet werden. Zur Verbilligung des Eisenzuschlages werden allerdings heute meist Schnitzel von 0,3–0,5 *mm* starkem Druckblech angewandt, das sich durch hohe Reinheit und geringen Kohlenstoffgehalt auszeichnet. Auch Abfälle von Eisennägeln sind brauchbar.

Zink kommt granuliert zur Anwendung. Magnesium, das infolge seines niedrigen *spez. Gew.* Schwierigkeiten beim Legieren bereitet, kann vorher mit den anderen Zusatzmetallen, Zink und Aluminium, zu einer Zwischenlegierung verarbeitet werden. Die Salze Chlornatrium, Chlorkalium und Chlorbarium müssen gut getrocknet werden.

Legieren. Das Legieren des Mischmetalls mit den Zusatzmetallen kann in den verschiedensten Tiegelöfen erfolgen, die mit Leuchtgas, Generatorgas oder Teeröl beheizt werden. Sehr gut bewährt haben sich auch elektrische Widerstandsöfen, u. zw. zunächst der HELBERGER-Ofen, der nach dem Transformatorenprinzip arbeitet und einen Graphittiegel enthält, welcher in den Sekundärstromkreis von etwa 12 *V* Spannung und 1000 *Amp.* Stromstärke eingeschaltet wird. Noch geeigneter ist ein Ofen mit einem Salzbad aus Bariumchlorid, das in einem mit Schamotte ausgekleideten Kasten zwischen Schmiedeeisenelektroden mit Wechselstrom von 36 *V* und 650–700 *Amp.* niedergeschmolzen wird. Der besondere Vorteil dieses Salzbadofens besteht darin, daß der im Salzbad untergetauchte Tiegel vollkommen geschützt ist gegen das Eindringen von schädlichen Verbrennungsgasen und von Luft durch die porösen Tiegelwände. Die Praxis hat auch gelehrt, daß der Metallabbrand beim Legieren im Salzbadofen wesentlich geringer ist als in den anderen Tiegelöfen.

Der Legierungsprozeß wird durchgeführt unter einer Decke von geschmolzenem Salz (Natrium-, Kalium-, Bariumchlorid) in einem Ton- oder Graphittiegel. Bariumchlorid ist als Salzdecke am geeignetsten, weil es von den anwendbaren Salzen am wenigsten flüchtig ist, hat aber den Nachteil der hohen Giftigkeit seiner Dämpfe, weshalb für ihren guten Abzug gesorgt werden muß. Die Temperatur des Ofens soll 1050—1100° betragen. Der Einsatz für einen Tiegel soll als Beispiel wie folgt angegeben werden: 3 *kg* Mischmetall, 1 *kg* Zündmetallabfälle, 0,6 *kg* Eisen, 0,09 *kg* Magnesium. An Stelle von Magnesium könnten 0,18 *kg* von einer Legierung aus gleichen Teilen Zink und Magnesium zugeschlagen werden. Magnesium ist fast in allen Zündmetallfabrikaten bis zu einem Gehalt von etwa 3% enthalten, weil es einmal das *spez. Gew.* des Metalls günstig im Interesse einer großen Ergiebigkeit beim Verarbeiten auf Zündsteine beeinflußt und zum anderen die Bildung einer geschlossenen Funkengarbe ermöglicht. Mischmetall-Eisen-Legierungen ohne Magnesiumzusatz sprühen die Funken mehr auseinander, was für die meisten Zündzwecke nicht erwünscht ist. Nur für die Gasanzünder, die das Gas möglichst schon aus größerer Entfernung zünden sollen, ist weit fortsprühendes, magnesiumfreies Mischmetalleisen beliebt.

Der Tiegel wird vor dem Einsetzen in den Ofen vorgewärmt und kann nur für einen Einsatz verwendet werden, wenn er aus Ton besteht. Graphittiegel hingegen sind für 5—6 Einsätze brauchbar. Erst wird das Mischmetall unter der Salzdecke eingeschmolzen und darnach das Eisen eingetragen. Sobald dieses vollständig aufgelöst ist, werden die Zündmetallabfälle zugeschlagen, und zum Schluß erfolgt der Zusatz des Magnesiums bzw. der magnesiumhaltigen Zwischenlegierung. Sobald die Schmelze gut flüssig ist, wird das flüssige Salz abgegossen, die gebildete Krätze abgeschöpft und das blanke Metall in die Formen gegossen.

Der Metallabbrand ist unverhältnismäßig hoch und läßt sich kaum unter 10% herabdrücken. Er ist auf die hohe Oxydationsfähigkeit des Zündmetalls zurückzuführen, so daß an den Wandungen der Tiegel Metall oxydiert wird. Außerdem nimmt auch die Schlacke Metall auf.

Einige Zündmetallanalysen seien im folgenden angegeben:

	Ce	*Fe*	*Zn*	*Mg*	*Si*
Cereisen	75,2	17,2	4,3	2,1	0,8
„	78,0	19,44	–	0,46	2,1
„	70,23	27,75	–	1,74	0,28
„	73,67	25,77	–	–	0,56

Erwähnt sei noch, daß ein geringer Kupferzusatz (0,5%) das Zündmetall besonders lagerbeständig machen soll.

Für die Verwendung zur Zündung von Grubenlampen wird eine Mischmetall-Zink-Legierung hergestellt, die einen Zinkgehalt von etwa 20% aufweist und sich gegenüber dem Cereisen dadurch auszeichnet, daß sie einen hohen Entzündungspunkt von etwa 300° besitzt. Während Cereisen mit seinem Entzündungspunkt von 150—200° für die Zündung von Grubenlampen mit Rücksicht auf eine Durchschlagsgefahr nicht verwendbar ist, konnte Mischmetallzink von der Bergbehörde für die Zündvorrichtungen der Grubenlampen zugelassen werden und ist auch bis in die jüngste Zeit im Kohlenbergbau verwendet worden. Da jedoch die Kohlenzechen immer mehr zur Einführung der absolut sicheren elektrischen Grubenlampen übergegangen sind, so ist heute kaum noch ein Bedarf für Zündstifte aus Mischmetall-Zink-Legierung vorhanden.

Bei der Herstellung der Legierung aus Mischmetall und Zinkgranalien muß beachtet werden, daß die beiden Metalle sich äußerst heftig unter großer Wärmeentwicklung und explosionsartigen Erscheinungen vereinigen. Eine derart heftige Reaktion tritt übrigens auch beim Legieren des Mischmetalls mit anderen Metallen auf, z. B. mit Blei, Zinn, Wismut. Die Ceritmetalle sind ja bekanntlich sehr reaktionsfähige Elemente und betätigen diese Eigenschaft auch gegenüber den Metallen. Mit den meisten von ihnen verbindet sich beispielsweise Cer unter Austritt großer Wärmemengen, was vermuten läßt, daß in der überwiegenden Zahl der Cerlegierungen nicht einfache feste Lösungen vorliegen, sondern chemische Ver-

bindungen. Diese Annahme hat sich für alle bisher nach metallographischen Methoden untersuchten Systeme als richtig erwiesen.

Formung. Die Formung des Zündmetalls kann erfolgen durch Gießen in Formen oder durch Pressen. Die Zündmetalltechnik arbeitet ausschließlich mit dem Gießverfahren, bei dem die Tatsache von Bedeutung ist, daß die Pyrophorität einer Mischmetall-Eisen-Legierung umso höher ist, je weniger sie beim Eingießen in die Formen abgekühlt wird. Dies hängt damit zusammen, daß die für die Pyrophorität maßgebenden Strukturelemente, nämlich die pyrophoren Ceritmetalleisenverbindungen, die sog. Krystallite ($CeFe_2$, Ce_2Fe_5), sich am besten bei langsamer Abkühlung bilden. Daraus folgt, daß dem Gießverfahren der Vorzug gebührt, bei welchem die Form vor dem Vollgießen mit dem Metall auf möglichst hohe Temperatur gebracht werden kann. Dies ist der Fall bei dem Gießen in Röhrchen aus dünnem Eisenblech, wie es von verschiedenen Zündmetallfabriken angewendet wird.

Die bis zu 400 *mm* langen, runden oder eckigen Röhrchen aus dressiertem, dekapiertem Blech von 0,15—0,2 *mm* Dicke werden in den Zündmetallfabriken nach besonderen Verfahren mit Überlappung hergestellt und zu Bündeln von 250 bis 500 Stück in 2teilige Eisenformen zwischen gemahlenen und getrockneten Quarzsand eingebettet. Eine derart vorbereitete Form wird in einem Muffelofen auf 800—900° beheizt und vor dem Gießen in einer Blechschachtel auf eine gußeiserne Platte gestellt. Nach dem Ausfüllen des Zwischenraums mit trockenem Quarzsand wird das Metall eingegossen, und nach mehrstündigem Erkalten in der Blechschachtel kann die Form an die Luft gestellt werden. Das Metall muß nach dem Eingießen mit trockenem Bariumchlorid bedeckt werden, um es vor dem Verbrennen zu schützen. Sobald die Form vollständig erkaltet ist, wird sie auseinandergenommen, der Gußkopf abgeschlagen, und die einzelnen Röhrchen werden abgeputzt. Es muß dann noch das Röhrchenblech vom Cereisen abgerollt werden, was in Schraubstöcken mit besonderen Einsätzen geschieht.

Die Röhrchen dürfen beim Vergießen nicht wesentlich höher als 900° heiß sein, weil sonst ein Verschmelzen des Zündmetalls mit dem Röhrchenblech erfolgen kann und ein Abrollen des Bleches entweder ganz unmöglich oder nur unter mehrfachem Bruch des Zündmetallstabes möglich ist. Das Zündmetall hat bei richtiger Einhaltung der angegebenen Formtemperatur oberflächlich eine schöne silbergraue Farbe, die vermutlich davon herrührt, daß das Zündmetall an der Berührungsfläche mit dem glühenden Eisenblech eine stark eisenhaltige Legierung von der erwähnten Färbung bildet. Das Metall zeigt sehr grobes Korn und hat außerordentlich hohe Pyrophorität, die nicht mehr steigerungsfähig ist. Man kann vom Optimum der Pyrophorität sprechen, obwohl der Eisengehalt nicht, wie es Auer für ein Optimum angibt, etwa 30% zu betragen braucht, sondern in den sehr weiten Grenzen von etwa 15—30% schwanken kann. Es sind also nicht nur der Eisengehalt, sondern auch die Temperatur der Gießform und die Geschwindigkeit der Abkühlung für den Grad der Pyrophorität von großer Bedeutung. In diesem Zusammenhange sei erwähnt, daß jede pyrophore Mischmetallegierung ihre Pyrophorität völlig einbüßt, wenn sie geschmolzen und durch Eingießen in kaltes Wasser augenblicklich abgeschreckt wird. Vielfach wird das Zündmetall in guß- oder schmiedeeiserne Kokillenformen gegossen, die aus zwei oder mehreren Platten bestehen, welche den Profilen entsprechende Ausfräsungen besitzen von einer Länge bis zu 250 *mm*. Solche Formen können nur auf höchstens 600° beheizt werden, da sie bei ihrem hohen Anschaffungswerte 50—100 Güsse aushalten müssen. Das eingegossene Metall wird also erheblich stärker und schneller abgekühlt als bei den Röhrchenformen und besitzt daher ein feineres Korn und in der Regel eine geringere Pyrophorität als das Röhrchenmetall. Jedoch ist die Funk- und Zündfähigkeit vollkommen hinreichend für alle technischen Anforderungen, sofern naturgemäß die Zusammensetzung ein-

wandfrei ist. Immerhin wird von vielen Verbrauchern das silbergraue Röhrchenmetall derart bevorzugt, daß die Fabrikanten, welche auf das Gießen in Röhrchen nicht eingerichtet sind, seit Jahren dazu übergegangen sind, das in Kokillen gegossene und schwarz aussehende Metall mit Aluminiumpulver nachträglich silbergrau zu färben, um ihm einen größeren Absatz zu sichern (*D. R. P.* 382 294; CHEMISCHE FABRIKEN KUNHEIM & CO., A.-G.: „Verfahren zum Überziehen der Metalle der seltenen Erden und ihrer Legierungen mit anderen Metallen"). Die Täuschung mit dem künstlich gefärbten Metall kann natürlich nur stellenweise Erfolg gebracht haben.

Das Zündmetall wird heute in folgenden Profilen hergestellt:

rund: 2,5, 2,8, 3,0, 3,5, 4,0 (*mm* Durchmesser);
halbrund: 3 5 × 2 *mm*;
rechteckig: 2 × 3, 2 × 4, 2 × 4,5, 2 × 5, 2 × 6, 2 × 10, 3 × 4 (*mm*);
konisch: 3 × 2 × 3, 5,2 × 4,2 × 2,2, 6,5 × 6 × 2,2, 4,3 × 3,5 × 2,3 (*mm*).

Die Formung von Zündmetall durch Pressen unter hohem Druck durch Stahlmatrizen ist technisch ausführbar und wurde bereits im geschichtlichen Überblick im *D. R. P.* 378 593 erwähnt. Das Preßverfahren weist gegenüber dem Gießverfahren manche großen Vorteile auf, weil das Zündmetall in beliebig langen, porenfreien und sehr genau profilierten Stangen erhalten werden kann. Umfangreiche Versuche mit einer hydraulischen Metallstrangpresse haben jedoch gezeigt, daß vor allem die Pyrophorität des gepreßten Metalls völlig unzureichend ist, weil offenbar beim Preßvorgang, der bei etwa 500^0 erfolgt, die für die Funkengebung wichtigen Krystallite durch den hohen Preßdruck von etwa 5000 *kg* auf 1 cm^2 zerstört werden. Außerdem erfolgt durch die für das leicht oxydable Zündmetall sehr hohe Preßtemperatur ein starker Abbrand der Preßlinge, so daß das Verfahren sich in jeder Hinsicht als unbrauchbar erwiesen hat.

Die gegossenen Zündmetallstangen müssen ev. noch zugerichtet werden vermittels schnell laufender Schmirgelscheiben oder mit Fräsern, falls besondere Profilgenauigkeit verlangt wird. Darnach erfolgt das Zerschneiden mit Stanzen auf die gewünschten Längen, womit dann die marktgängigen Zündsteine und Zündschienen fertiggestellt sind.

Die Herstellungskosten des Zündmetalls werden sich auf 10—11 M. je 1 *kg* belaufen, wenn der Gestehungspreis des Mischmetalls, von dem durchschnittlich 1 *kg* für 1 *kg* Zündmetall verbraucht wird, mit 6 M. für 1 *kg* eingesetzt wird.

Verwendung. Das Zündmetall wird fast ausschließlich zu Zündzwecken verwendet. Es werden damit ausgerüstet die verschiedenartigsten Taschen-, Tisch- und Wandfeuerzeuge, u. zw. sind diese Zündvorrichtungen entweder als Rädchenfeuerzeuge oder als Streichfeuerzeuge durchgebildet. Die Rädchenfeuerzeuge sind teilweise mit einem Mechanismus versehen, der bei irgend welcher Auslösung das Stahlrädchen selbsttätig in Umdrehung versetzt. Die Zündung des Zündmetalls wird bei diesen Feuerzeugen auf Benzin übertragen. Des weiteren wird das Zündmetall verwendet für die sog. Gaszünder zum Zünden von Leuchtgas, als Zündung für Acetylenlampen und für die Sicherheitslampen in den Kohlengruben. Die letztere Verwendung ist jedoch, wie schon an anderer Stelle ausgeführt wurde, durch die elektrischen Grubenlampen fast völlig verdrängt worden. Auch Blitzlichtlampen mit Zündmetallzündung sind konstruiert worden und haben sich gut bewährt.

Die Kosten der Zündung mit Zündmetall sind im Vergleich mit der Streichholzzündung unbedingt niedriger, insbesondere bei den Gaszündern, die einen geringen Anschaffungswert haben und kein Benzin benötigen. In Deutschland ist in den letzten Jahren die Vorliebe für Benzinfeuerzeuge gewichen zugunsten des altbewährten Streichholzes, während neuerdings in anderen Ländern (Amerika, England) das Benzinfeuerzeug besonders starke Verbreitung findet.

In untergeordnetem Maße wird Zündmetall noch verwendet zu Leuchtzwecken bei verschiedenen Spielwaren, wie Kinderpistolen, Kinderknarren u. dgl.

Statistik. Der Weltbedarf an Zündmetall ist in den letzten Jahren erheblich zurückgegangen und kann z. Z. auf 60 000 – 70 000 *kg* jährlich geschätzt werden. Erzeugt wird das Metall in Deutschland, Österreich, Frankreich, den Vereinigten Staaten von Amerika, Polen und Spanien.

Die deutsche Produktion, die etwa $^1/_3$ des Weltbedarfs deckt, wird von einem Syndikat beherrscht, dem 5 Firmen angehören, nämlich *I.G.*, RHENANIA-KUNHEIM, *Merck*, PYROPHOR-METALL-GESELLSCHAFT und KELLERMANN. Dieses deutsche Zündmetallsyndikat besitzt heute nur noch eine einzige Produktionsstätte bei der *I. G.* in Bitterfeld und hat mit den österreichischen Treibacher Werken und einigen französischen Firmen gewisse Vereinbarungen hinsichtlich der Qualität und der Dimensionen des Zündmetalls, sowie einer Abgrenzung der Absatzgebiete getroffen.

In Deutschland und Frankreich wird Zündmetall noch von Außenseitern fabriziert.

Der Richtpreis für Zündsteine stellt sich in Deutschland z. Z. auf etwa 20 M. für 1 *kg*.

Der Export von Zündsteinen erfolgt mehr oder minder in alle Kulturländer mit Ausschluß derjenigen Staaten, die die Zündmetalleinfuhr verboten oder sie durch hohe Steuern und Zölle unmöglich gemacht haben.

Literatur: H. KELLERMANN, Die Ceritmetalle und ihre pyrophoren Legierungen. Halle a. S. 1912. – O. GAMBER, Die Herstellung des Cereisens und die Gewinnung der Chloride der seltenen Erden. Wien und Leipzig, A. Hartlebens Verlag. – H. SUCHANEK, Wien, Die Herstellung des Cereisens. *Chem.-Ztg.*, 50. Jg., 1926, S. 805 und 848. – P. REINGLASS, Chemische Technologie der Legierungen I. Leipzig 1919. – R. VOGEL, Über Cer-Eisen-Legierungen. *Ztschr. anorgan. al g. Chem.* **99**, 25 [1917]. *H. Beck.*

Cerlegierungen. Cer dient als Legierungsbestandteil im wesentlichen zur Herstellung von pyrophoren Legierungen (s. d. Bd. **III**, 164). Durch Zusatz geringer Mengen Cer (bis 0,2%) zum Aluminium sollen sich leicht gießbare Legierungen mit guten Festigkeitseigenschaften herstellen lassen, wobei allerdings wohl weniger eine Legierungswirkung als eine solche der Desoxydation durch Cer vorliegen dürfte (*D. R. P.* 246484). Cer-Magnesium-Legierungen wirken kräftig desoxydierend und geben gute Blitzlichtpulver. *E. H. Schulz.*

Cerolin (*Boehringer*), aus Hefe durch Extraktion mit Alkohol gewonnen, enthält hauptsächlich die Glyceride von Fettsäuren, Lecithin, Cholesterin, Vitamine und ätherische Öle. Gelbbraune, honigartige Masse von schwachem Hefegeruch; im Handel in Form von Pillen, Tabletten, Kugeln, Stäbchen. Anwendung bei Furunculose und ähnlichen Hautleiden und als mildes Abführmittel. *Zernik.*

Cesol (*Merck*), Chlormethylat des Pyridin-β-carbonsäuremethylesters. Nach *D. R. P.* 340873 und 340874 hat WOLFFENSTEIN Ester der Pyridin-β-carbonsäure mit Halogenalkylen behandelt bzw. diese Ester mit Säurealkylaten erhitzt. *Schmelzp.* 102 bis 104°. Weißes Krystallpulver, neutral in Wasser löslich. Gegen Durstzustände, wenn Trinken unzulässig, wie bei Diabetes insipidus, gegen Kolik der Pferde an Stelle von Arecolin. Tabletten 0,1 – 0,2 *g*, subcutan 0,05 – 0,2 *g*, bei Pferden 7,5 cm^3 50%ige Lösung.

Neu-Cesol (*Merck*), Brommethylat des Methylhexahydropyridin-β-carbonsäuremethylesters. WOLFFENSTEIN hydriert die *N*-Halogenalkylate der Pyridin-β-carbonsäureester mit molekularem Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren der Platingruppe (*D. R. P.* 336414). Anwendung wie Cesol, bessere Verträglichkeit. *Dohrn.*

Cetylalkohol, Äthal, $CH_3 \cdot (CH_2)_{14} \cdot CH_2 \cdot OH$, bildet den wertvollsten Bestandteil des Walrats (Cetaceum, Spermaceti) (CHEVREUL, Recherches sur les corps gras, S. 161, 169 [1818]). Walrat ist im wesentlichen Palmitinsäurecetylester. Er wird aus den Höhlen der Schädelknochen des Potwals (Spermwals) gewonnen. Auch das Döglingsöl, von dem im nördlichen Eismeer lebenden Entenwal stammend, besteht aus Estern des Cetylalkohols und anderer höherer Alkohole mit Fettsäuren, wie Palmitinsäure, Döglingsäure u. s. w.

Cetylalkohol wurde außerdem bei der Destillation von sebacinsaurem Barium (SCHORLEMMER, *B.* 3, 616) und durch Reduktion von Palmitinaldehyd mit Zinkstaub und Eisessig (F. KRAFFT, *B.* **16**, 1721]) gewonnen.

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung größerer Mengen Cetylalkohol dient der gereinigte Walrat. Durch Schmelzen mit Ätzkali bei 110 – 120° oder durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird er verseift und die Seife durch Abdampfen vom Alkohol befreit. Den Rückstand kocht man mit Wasser auf und versetzt mit heißer Chlorcalciumlösung, wobei sich palmitinsaures Calcium und Cetylalkohol

ausscheiden. Man filtriert, trocknet den Niederschlag sorgfältig und extrahiert ihn mit Petroläther, Benzin oder heißem Alkohol. Beim Abtreiben des Lösungsmittels hinterbleibt der rohe Cetylalkohol; er wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man kann den Walrat auch mit alkoholischem Kali verseifen und aus der erhaltenen Lösung den Cetylalkohol nach Zusatz von Wasser direkt mit Petroläther ausschütteln; zur Reinigung kann der Essigsäureester (*Schmelzp.* 22,7°; Kp_5 184°) dienen (M. A. YOUNTZ, *Journ. Amer. chem. Soc.* **47**, 2252 [1925]). Recht gute Ausbeute erzielt man auch, wenn man 15 Tl. geschmolzenen Walrat mit 20 Tl. 5% Wasser enthaltendem Kalk 6^h erwärmt und die gelbbraune Seife, zweckmäßig aus einer kupfernen Retorte, destilliert. Zwischen 330 und 350° geht der Cetylalkohol über (S. AXELRAD, *Journ. Ind. engin. Chem.* **9**, 1123 [1917]).

Nach F. KRAFFT (*B.* **17**, 1627 [1884]) enthält er noch geringe Mengen eines höheren Alkohols, des Octadecylalkohols, $CH_3 \cdot (CH_2)_{16} \cdot CH_2 \cdot OH$, als Verunreinigung. Um ihn von diesem zu befreien, verwandelt man das Gemisch der Alkohole durch Sättigen ihrer Eisessiglösung mit gasförmiger Salzsäure in die Essigsäureester und fraktioniert im Vakuum. Rückverseifung des gereinigten Cetylacetats liefert chemisch reinen Cetylalkohol.

Cetylalkohol bildet weiße, glänzende, geruch- und geschmacklose Blättchen, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. *Schmelzp.* 49,2° (KRAFFT, *B.* **17**, 1628); *Kp* 344°; Kp_{15} 189,5°; Kp_0 119°; $D_4^{49,5}$ 0,8176; D_4^{60} 0,8105.

Er macht die Haut glatt und schlüpfrig und wird daher zur Hautpflege bei aufgesprungenen Händen, nässendem Ekzem und Prurigo verwendet (vgl. GRIMM, *Dermatolog. Ztg.* **6**, 158). Borsyl ist eine Mischung von Cetylalkohol mit Borsäure, borsaurem Natrium oder Kalk, die zu kosmetischen Zwecken Verwendung findet (*Mercks* Index). Äthal dient auch zur Herstellung stark wasseraufnahmefähiger Vaselinesalben (Ersatz für Eucerinsalben; Cetosanumpräparate), häufig mit Lanolin u. s. w. gemischt (vgl. AXELRAD, a. a. O.). *Szameitat.*

Chagrinieren s. Gerberei.

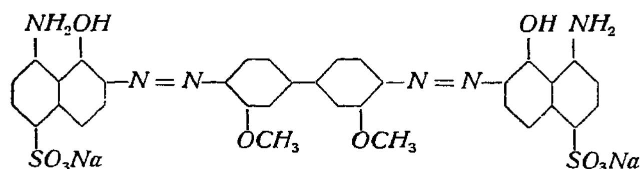
Champagner s. Wein.

Chardonnetseide s. Kunstseide.

Cheddit s. Chloratsprengstoffe im Beitrag Explosivstoffe.

Chemische Wäscherei s. Wäscherei.

Chikagoblau (*I. G.*) sind substantive Disazofarbstoffe für Baumwolle. Die Marke B wurde 1883, 4 B, 2 R, 4 R und RW 1894, R 1893 von MÖLLER entdeckt. Die Marke B aus Dianisidin und 2 *Mol.* 1-Amino-8-naphthol-4-sulfosäure in Wasser und Alkohol löslich, färbt gut gleich und ist gut alkali-, säure- und bügelecht. Waschechtheit ist ziemlich, Licht- und Chlorechtheit dagegen nur wenig vorhanden. 4 B aus Dianisidin und je 1 *Mol.* 1-Amino-2-naphthol-3,6-disulfosäure und 1-Amino-8-naphthol-4-sulfosäure färbt Baumwolle im Salzbade grünblau; durch Nachkupfern lichtechter.



Die Marke 6 B ist gleich Benzaminreinblau FF (Bd. **II**, 216). 2 R aus Tolidin und je 1 *Mol.* 2-Naphthol-8-sulfosäure und 1-Amino-8-naphthol-4-sulfosäure S (*D. R. P.* 209 269; *Friedländer* **9**, 331). Dunkles, bronzeglänzendes Pulver, in Wasser und Alkohol rotviolett löslich. Farbmethode und Anwendung sind ähnlich wie bei den vorigen. Die Marken 4 R, RW entsprechen Benzoblau 4 R und RW (Bd. **II**, 255). *Ristenpart.*

Chikagorot (*Geigy*), 1893 von GREEN entdeckter substantiver Azofarbstoff aus Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure und 1,4-Naphtholsulfosäure. Dunkelrotes Pulver, in Alkohol unlöslich, liefert auf Baumwolle ein säureechtes, bläuliches Rot. *Ristenpart.*

Chilesalpeter ist die Bezeichnung für das technische Natriumnitrat (s. d. unter Natriumverbindungen).



Abb. 49. Ernte von Fabrikrinde (C. Ledgeriana) in den Preanger Regentschaften, Java. Die Frauen klopfen mit Holzhämmern die Rinde los. Photographie KERBOSCH.

Chinaalkaloide ist die Bezeichnung für die in den Rinden der Cinchona- und Remijia-Arten enthaltenen basischen Verbindungen, von denen Chinin, Conchinin (Chinidin), Cinchonin und Cinchonidin technisch gewonnen werden. Das gleichfalls vorhandene Chinoidin ist ein braunes basisches Harz und bildet keine krystallinischen Salze. In den Rinden sind die Alkaloide nicht in freier Form enthalten, sondern an Pflanzensäure und vielleicht Gerbstoffe gebunden.

Vorkommen. Um 1640 wurde die erste Chinarinde aus Südamerika in Europa eingeführt. Sie wurde bald ein gesuchtes Fiebermittel, und im Anfange des 19. Jahrhunderts waren die Chinabäume aus der Gattung Cinchona und Remijia, Familie der Rubiaceen, in den tropischen Urwäldern Südamerikas selten geworden. An vielen Stellen in den Tropen wurde versucht, Chinabäume zu züchten, aber nur in Niederländisch-Indien fanden sich optimale Bedingungen des Klimas, des Bodens und der Unternehmer zusammen, so daß heute etwa 95% des Weltbedarfes an Chinarinde in Niederländisch-Indien erzeugt werden und die Holländer praktisch ein Monopol für Chinarinde besitzen. Aber dieses Monopol beruht auf Leistung, nicht auf Vergewaltigung, und die kluge Trust- und Preispolitik des KINA-BUREAUs in Amsterdam, in dem so gut wie alle Chinaplantagen und Chininfabriken zusammengeschlossen sind, dürfte dieses Monopol noch lange lebensfähig halten. Fast alle China-Pflanzer Niederländisch-Indiens haben sich 1927/28 zur „Vereeniging van Kinabastproducenten" zusammengeschlossen, die als „Produzenten" dem KINA-BUREAU angehören und für niedrige Chininpreise eintreten. Sämtliche Chininfabrikanten gehören seit 1926/27 dem 1913 gegründeten KINA-BUREAU an; diese „Fabrikanten"-Partei verficht bis jetzt mit Erfolg hohe Chininpreise.



Abb. 50. Ernte von pharmazeutischer Rinde (C. Succirubra) in den Preanger Regentschaften, Java. Die Rinde wird in lange Streifen geschnitten und vorsichtig abgelöst. Photographie KERBOSCH.

Heute sind, von älteren Beständen, besonders an Hybriden, abgesehen, Cinchona Ledgeriana (Abb. 49) und Cinchona Succirubra (Abb. 50) praktisch die einzigen Stammpflanzen von Chinarinde. C. Ledgeriana ist die chininreichere Sorte; es gibt Bäume mit 18% Chinin (als Sulfat berechnet) in lufttrockener Rinde. Aber C. Ledgeriana ist Krankheiten und Schädlingen mehr ausgesetzt als C. Succirubra und kann infolgedessen wurzelecht nur auf jungfräulichem Urwaldboden gezogen werden, sonst nur als Pfropfling auf

Succirubra-Unterlage. Das Rohmaterial für Chininfabrikation stammt heute zum überwiegenden Teil von solchen Pfropflingen. Die Javaplantagen haben vielfach, bei etwa 20jährigem Umtrieb, Chinakultur schon in der zweiten oder dritten Folge und so gut wie keinen verwendbaren Urwaldboden mehr. Jedoch verfügt Sumatra mit etwa $^1/_{10}$ so viel Chinaplantagen wie Java noch über weite Urwaldstrecken, die für wurzelechte Ledgeriana geeignet sind.

C. Succirubra liefert hauptsächlich pharmazeutische Rinde; für die Chininfabrikation ist Succirubra-Rinde minderwertig, weil sie mehr Nebenalkaloide und färbende Begleitstoffe enthält als C. Ledgeriana.

Beide Stammpflanzen liefern Zweig-, Stamm- und Wurzelrinde. Für die Chininfabrikation ist die Stammrinde in beiden Fällen günstiger als die Zweig- und Wurzelrinde, weil sie mehr Chinin enthält und weniger amorphe Alkaloide und Gerbstoffe.

Folgendes sind Analysenresultate für sehr gute Fabrik-Chinarinden (C. Ledgeriana) in Prozenten:

Stamm . . .	Chininsulfat 10,93;	Cinchonidin-Base 0,63;	Cinchonin und Amorphes 0,85
Zweige . .	„ 5,61;	„ „ 0,34;	„ „ „ 1,39
Wurzel . . .	„ 5,51;	„ „ 0,42;	„ „ „ 1,22

Der Durchschnittsgehalt der Chinarindeproduktion Niederländisch-Indiens beträgt einige Zehntelprozent über 6, berechnet als Chininsulfat in lufttrockener Rinde. Man rechnet, daß 1 *ha*, frisch bepflanzt,

nach 2 Jahren etwa 5–10 *kg* Chininsulfat	nach 5 Jahren etwa 55–65 *kg* Chininsulfat
„ 3 „ „ 15–25 „ „	„ 6 „ „ 55–70 „ „
„ 4 „ „ 35–45 „ „	„ 20 „ bis zu 100 „ „

produzieren kann. Erträge über 100 *kg* je 1 *ha* sind selten, werden aber von einzelnen Plantagen regelmäßig erzielt. Von einer Chinaplantage mit normalem Betrieb sind rund $^3/_4$ der bebauten Fläche in voller Produktion, $^1/_4$ im Jugendstadium. Die Umtriebzeit beträgt 20–25 Jahre.

Fabrikrinde kommt in der Regel zu Grieß zerstampft, in Säcken verpackt, in den Handel, pharmazeutische Rinde in sauberen Röhren oder Schnitzeln, in Kisten verpackt.

Die Produktion Niederländisch-Indiens an Chinarinde beträgt z. Z. jährlich etwa 10 Million. *kg* trockene Chinarinde, wovon weniger als 10% pharmazeutische. Die Produktion könnte aber erheblich höher sein, ohne daß neue Plantagen gegründet zu werden brauchten. Es wird geschätzt, daß bei normaler Bewirtschaftung der vorhandenen Plantagen 40% mehr Rinde geerntet würden, aber es besteht bei einem jährlichen Weltbedarf von rund 600000 *kg* Chinin, als Sulfat berechnet, keine Absatzmöglichkeit dafür. Zur Zeit müssen diejenigen Plantagen, die dem KINA-BUREAU ihre Produktionsfähigkeit ehrlich angegeben haben, ihre Ernte weit unter dem Normalen halten.

Außer in Niederländisch-Indien gibt es noch Chinaplantagen in Britisch-Indien, Ostafrika und Kamerun. Die Erzeugung von Britisch-Indien reicht nicht aus für den Bedarf von Indien selbst; sie wird im Erzeugungsland auf Rohchinin verarbeitet und dort verbraucht. Die ursprünglich deutschen Plantagen in Ostafrika und Kamerun werden jetzt von Engländern ausgebeutet und haben sich gut entwickelt, besonders die in Ostafrika.

Nur die pharmazeutische Rinde erscheint auf freiem Markte und wird in Amsterdam öffentlich versteigert. Das Angebot ist stets so wenig dringend, daß die Preise, auf Chinin berechnet, wesentlich höher sind als die von Fabrikrinde und etwa das Doppelte betragen.

Fabrikrinde ist nicht frei käuflich, höchstens in gelegentlichen kleinen Outsider-Posten, und wird im geschlossenen Kreise in Amsterdam unter den Trust-Chininfabrikanten versteigert. Der Preis für 1 Unit = 5 *g* Chininsulfat in Rinde betrug durchschnittlich in den letzten Jahren etwa 10–12 cts = 20–24 hfl. je 1 *kg* Chinin-

sulfat in Rinde; der Verkaufspreis je 1 *kg* Chininsulfat Ed. II etwa 35—45 hfl., jedoch mit sehr erheblichen Nachlässen bei großen Lieferungen für Regierungen, welche die Hauptabnehmer sind.

Untersuchung. Grundlage der Plantagenwirtschaft, des Rindenhandels und der Chininfabrikation ist die Analyse. Es werden bestimmt: Gesamtalkaloide, Chinin und Cinchonidin. Zwar enthält Chinarinde regelmäßig noch ein drittes krystallisierbares Alkaloid, nämlich Cinchonin, und häufig, besonders die Wurzelrinde von C. Ledgeriana, ein viertes, das Chinidin, aber hierauf nimmt die Handelsanalyse keine Rücksicht. Denn bei der Chininfabrikation sind Cinchonin und Chinidin, beide rechtsdrehend, Tartrate leichtlöslich, unschwer abzutrennen von Chinin und Cinchonidin, beide linksdrehend, Tartrate schwerlöslich, und die Fabrikation des Chinins wird vor allem erschwert durch Cinchonidin und amorphe Nebenalkaloide, kenntlich an hohem Gesamtalkaloidgehalt. Die heutige Handelsanalyse für Chinarinde, gleich wichtig für Plantagenbetrieb, Handel und Fabrikation, ist in Niederländisch-Indien ausgebildet worden, vgl. J. W. COMMELIN, De Analyse van de Kinabast, Mededeelingen Kina-Proefstation Nr. 1, Batavia 1912. Sie ist ein ziemlich getreues Abbild der Fabrikation. Da sie nicht in die chemische Sammelliteratur übergegangen ist, sei sie ausführlich beschrieben.

In einem 150-*cm*³-Becherglase mischt man mit Hilfe eines Spatels 20 *g* mittelfein gepulverte Rinde mit 6 *g* staubförmigem, gelöschtem Kalk und 18 *cm*³ 5%iger wässeriger Natronlauge so lange, bis die krümelige Masse gleichmäßig ist. Die Rinde erwärmt sich dabei, und das *Vol.* vermehrt sich auf etwa das Doppelte. Man läßt 1 h lang im offenen Becherglase stehen und rührt dabei gelegentlich um. Dann füllt man das Gemisch quantitativ in einen gläsernen SOXHLET-Extraktionsapparat mit Hülse, dessen Extraktionsraum etwa 120 *cm*³ faßt, und richtet die Beschickung nötigenfalls mit Hilfe von dünnen Watteschichten so ein, daß während der Extraktion keine festen Bestandteile mitgerissen werden. Die letzten Reste aus dem Becherglase wischt man mit kleinen Stücken Filtrierpapier aus und gibt auch diese in den SOXHLET. Den SOXHLET montiert man mittels Korkstopfens auf einem weithalsigen 250-*cm*³-Rundkolben und verfährt im übrigen, wie bei SOXHLET-Extraktionen üblich; angenehm sind SOXHLET-Apparate mit aufgeschliffenem Kühler und Extraktionskolben. Man beschickt mit 150 *cm*³ Benzol und läßt auf Drahtnetz oder BABO-Blech so lebhaft sieden, daß ungefähr alle 5' abgehebert wird. Nach 2 h beendigt man die Extraktion und destilliert aus schräg gestelltem Kolben das Benzol größtenteils ab, fügt dann 10 *cm*³ *n-HCl* und 30 *cm*³ Wasser hinzu und entfernt den Rest des Benzols durch Erwärmen auf dem Wasserbade. Dann filtriert man in ein kalibriertes 150-*cm*³-Becherglas und spült mit so viel Wasser nach, daß das Filtrat 80 *cm*³ beträgt. Hierauf titriert man in der Wärme mit *n-NaOH* gegen Methylrot (Gesamtalkaloide), dampft auf dem Wasserbade auf 50 *cm*³ ein, wobei sich in der Regel amorphe Flocken ausscheiden, filtriert unter Nachspülen in ein zweites kalibriertes Becherglas und dampft aufs neue auf etwa 50 *cm*³ ein. Hierauf setzt man 10 *cm*³ 40%ige Natriumtartratlösung hinzu, die mit Weinsäure neutral gegen Lackmus gestellt ist, dampft auf genau 50 *cm*³ ein und läßt bis zum folgenden Tage bei Zimmertemperatur stehen; in dieser Zeit sind die d-Tartrate des Chinins und Cinchonidins auskrystallisiert.

Die Tartrate werden in einem tarierten Absaugtiegel gesammelt, wobei man das Filtrat immer wieder zurückgibt, und schließlich mit möglichst wenig Wasser, etwa 25 *cm*³, nachwäscht; das Gesamtvolum wird genau bestimmt. Man trocknet 3 h bei 105°, läßt im Exsiccator erkalten und wägt.

Das Verhältnis von Chinin zum Cinchonidin in den gewogenen Tartraten wird polarimetrisch in der von A. C. OUDEMANS (*A.* 182, 63 [1876]) angegebenen Konzentration bestimmt. Genau 0,5 *g* Tartrate werden in 3,75 *cm*³ *n-HCl* gelöst, die Lösung auf 25 *cm*³ aufgefüllt, filtriert, im 200-*mm*-Rohr bei Natriumlicht polarisiert.

Berechnung der Analyse. Der Gehalt der Rinde wird in Prozenten bezogen entweder auf das lufttrockene Muster (Handelsanalyse; Fabrikrinde enthält etwa 10% Feuchtigkeit) oder nach Bestimmung des Wassergehaltes durch 3 stündiges Trocknen bei 110° umgerechnet auf Rinde mit 10% Wassergehalt (Plantagenanalyse).

a) Gesamtalkaloide. Sind n *cm*³ $^n/_1$-*NaOH* verbraucht, so beträgt der Gehalt an Gesamtalkaloiden (10 — n) · 3,1.

b) Chinin und Cinchonidin. Zu dem Gewichte der Tartrate werden für je 100 *cm*³ Filtrat 75 *mg* addiert als Korrektur für gelöste Tartrate bei 17°; für jeden Celsiusgrad mehr nimmt die Löslichkeit der Tartrate um etwa 2% zu. Mit Hilfe einer Tabelle wird die abgelesene Drehung auf Drehung bei 17° umgerechnet und das korrigierte Tartratgewicht mit dem einer weiteren Tabelle entnommenen Faktor für Chinin, F_K, multipliziert; das Zehnfache des Produktes ist der Chiningehalt. Mit Hilfe einer dritten Tabelle wird analog der Cinchonidingehalt errechnet, und einer vierten Tabelle entnimmt man den Faktor zur Umrechnung des Chinintartrates auf Chininsulfat $(Ch)_2H_2SO_4 \cdot 8\,H_2O$. Die Tabellen wiederzugeben fehlt der Raum, aber es sei noch ein Beispiel einer vollständigen Berechnung gegeben:

Einwaage 10 *g*, $^n/_1$-*NaOH* 7,3 *cm*³, Tartratgewicht (korr.) 0,876 *g*, Drehung (17°) 8° 32′, H_2O = 11,9%: Gesamtalkaloide (10 — 7,3) × 3,1 = 8,37%. Umgerechnet auf Rinde mit 10% H_2O: 90 : (100 — 11,9) × 8,37 = 8,55%.

Chiningehalt log 0,876 0,9425 − 1
log F_K (für 8° 32′) 0,8570 − 1
$\bar{1}$,7995 − 2 = 0,630 Chiningehalt = 10 × 0,63 = 6,3%. Umgerechnet auf Rinde mit 10% H_2O: 90 : (100 − 11,9) × 6,30 = 6,43%.

Cinchonidingehalt log 0,876 0,9425 − 1
log F_C (für 8° 32′) 0,8747 − 2
$\bar{1}$,8172 − 3 = 0,066 Cinchonidingehalt 10 × 0,066 = 0,66%. Umgerechnet auf Rinde mit 10% H_2O = 90 : (100 − 11,9) × 0,66 = 0,67%.

Chininsulfatgehalt 10 × 0,848 = 8,48%. Umgerechnet auf Rinde mit 10% H_2O: 90 : (100 − 11,9) × 8,48 = 8,66%.

Zusammenstellung	Handelsanalyse %	Plantagenanalyse %
Gesamtalkaloidgehalt	8,37	8,55
Chiningehalt	6,30	6,43
Cinchonidingehalt	0,66	0,67
Chininsulfatgehalt	8,48	8,66

Nach dieser Analysenmethode regelt sich praktisch der ganze Verkehr zwischen Kinaplantagen und Chininfabriken seit 1913; seit sie allgemein benutzt wird, kommen Streitigkeiten über den Gehalt kaum noch vor.

Auch das Musterziehen aus den Rindenpartien ist genau geregelt, doch soll auf Wiedergabe der Einzelheiten verzichtet werden.

Gewinnung. Obwohl der Rohstoff für die Chininfabrikation in den Tropen erzeugt und Chinin, das Fabrikationsprodukt, überwiegend in den Tropen verbraucht wird, ist es trotzdem wirtschaftlicher, Chinin in der gemäßigten Zone zu fabrizieren als in den Tropen. Die dortigen klimatischen Verhältnisse sind nicht nur dem Krystallisationsprozesse hinderlich, sondern sie lähmen auf die Dauer bei jedem die Energie, Sorgfalt, Zuverlässigkeit, die nun einmal für eine solche hochwertige Fabrikation erforderlich sind. Die Ersparnis an Fracht für Transport des Rohstoffes in die gemäßigte Zone und Rücktransport des Produktes in die Tropen wird zunichte gemacht durch höhere Kosten für Hilfschemikalien, Lösungsmittel und Apparaturen in den Tropen, und den niedrigeren Löhnen der Eingebornen steht ihre entsprechend geringere Arbeitsleistung gegenüber. Weiße Aufsicht und Intelligenz muß in den Tropen hoch bezahlt und durch häufigen kostspieligen Urlaub leistungsfähig erhalten werden.

So ist es denn kein Zufall, daß es nur eine einzige Chininfabrik in den Tropen gibt, die für Export in Frage kommt, und auch bei ihr haben nur besondere Verhältnisse, die heute nicht mehr vorhanden sind, das Emporkommen gegenüber den älteren Chininfabriken der gemäßigten Zone ermöglicht.

Es gibt z. Z. 14 Chininfabrikationsbetriebe, nämlich 2 in Holland, 2 in Deutschland, 1 in der Schweiz, 3 in Frankreich, 2 in den Vereinigten Staaten, 2 in Japan, 1 auf Java, 1 in Britisch-Indien, jedoch läßt ein Teil davon seine Quote bei anderen Trustmitgliedern arbeiten, ohne selbst zu fabrizieren. Über die größte Fabrikanlage verfügt die Chininfabrik auf Java. Sie ist in der Lage, die gesamte jährliche Rindenproduktion Niederländisch-Indiens zu verarbeiten, und hat dies in einem Nachkriegsjahr auch getan, allerdings nicht auf hochwertige, sehr reine Chininpräparate. Von den übrigen Fabriken haben die meisten eine Kapazität von jährlich etwa 30 000 *kg*, nur einige wenige das Doppelte oder Dreifache.

Die Fabrikation des Chinins spiegelt sich in den Grundzügen der oben gegebenen Analysenmethode wider, und man kann folgende Stufen oder Einzelbetriebe unterscheiden:

1. Vorbereitung der Rinde,
2. Extraktion,
3. Rohchinin,
4. Roh-Nebenalkaloide,
5. Reinchinin und Präparate daraus,
6. Rein-Nebenalkaloide und Präparate daraus.

1. Vorbereitung der Rinde. Auf Kollergängen oder in Schlagkreuzmühlen wird die Rinde so fein gemahlen, daß sie ein Sieb von etwa 150 Maschen auf 1 cm^2 passiert. Mahl- und Sichtvorrichtungen sind zusammen mit Entstaubungsvorrichtungen zu einem System entwickelt, das sich in den fortgeschrittenen Chininfabriken dem in der Getreidemüllerei (s. Getreideverarbeitung) üblichen nähert. Nur veraltete

Chininfabriken arbeiten die einzelnen Rinden-Partien getrennt für sich auf. Die Regel ist, daß man den Einwurf aus einer Anzahl verschiedener Partien so bemißt, daß der Tageseinwurf an Chinin, z. B. 100 *kg* bei einer Jahresproduktion von 30 000 *kg*, erreicht wird, ohne daß ein bestimmter Prozentsatz von Cinchonidin, dem am schwersten abtrennbaren Nebenalkaloid, überschritten wird. Dieser Prozentsatz richtet sich nach der Chininqualität, die hergestellt werden soll, und wird niedriger gehalten z. B. für Chinin. sulf. Ph. Germ. VI als für II, übersteigt aber keinesfalls 10%.

Die gemahlene Rinde wird in Misch-Kollergängen, besser in Mischapparaten nach WERNER-PFLEIDERER, mit etwa $^1/_4$ des Gewichtes an gelöschtem Kalkbrei gemischt („angestampft"). Der Kalk soll wenig tonige Bestandteile und durchaus keine Steine enthalten, wird also vor dem Zumischen durch Siebe gegeben. Zu der Mischung läßt man so viel etwa 5%ige technische Natronlauge laufen, daß die fertige krümelige Mischung sich beim Zusammenpressen mit der Hand zwar zusammenballt, aber noch keine wässerigen Tropfen abgibt. Beim Mischen erwärmt sich die Rinde stark und nimmt um mehr als 100% an Volum zu. Man läßt sie $8-24^h$ quellen und füllt sie dann in die Extraktionsapparate.

2. Extraktion. Zur Zeit sind noch zwei verschiedene Extraktionsapparaturen in den Chininfabriken üblich: Liegende Extraktionskessel, die mit Zahnradgetriebe um die Längsachse gedreht werden, und stehende Extraktionsbatterien, bei denen das Extraktionsmittel durch die ruhenden Extraktionskessel hindurchströmt (vgl. Extraktion). Diese sind die überlegene Apparatur, jene sind weniger wirtschaftlich, gewährleisten aber auch bei ungeschultem Personal vollständige Extraktion.

Als Lösungsmittel sind nur noch aromatische Kohlenwasserstoffe und ähnliche hydroxylfreie organische Flüssigkeiten in Gebrauch, also Benzol, Toluol, Lösungsbenzol, Petroleumfraktionen vom Siedepunkte etwa 110°. Diese Lösungsmittel werden sämtlich in der Wärme bei 60—65° benutzt, denn bei gewöhnlicher Temperatur ist ihr Lösevermögen für die Chinaalkaloide zu gering. Sie haben vor hydroxylhaltigen Lösungsmitteln, wie Alkohol, den entscheidenden Vorzug, daß sie außer den Alkaloiden nur wenig andere Bestandteile aus der Rinde herauslösen. Immerhin reichern sie sich mit der Zeit an nichtbasischen Bestandteilen an, die sie der Rinde entziehen, und müssen dann durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt werden.

Zu einer Extraktionsbatterie in einer Chininfabrik gehören also Vorwärmer für das Lösungsmittel sowie Destillationsvorrichtungen. Aber die extrahierten Rohalkaloide werden nicht durch Abdestillieren des Lösungsmittels wie bei der Fettextraktion gewonnen, sondern dadurch, daß man die Alkaloide mit verdünnter überschüssiger Schwefelsäure auszieht. Zu diesem Zwecke leitet man die etwa 60° warmen Lösungsmittel, nachdem sie das Rindengemisch in der Extraktionsbatterie passiert haben, durch Waschvorrichtungen, die mit Schwefelsäure beschickt sind. Diese Waschvorrichtungen sind mit Düsen oder Rührverteilern versehen und müssen gewährleisten, daß das passierende Lösungsmittel gänzlich von Alkaloiden befreit wird. Es kehrt dann über die Vorwärmer wieder in die Extraktionsbatterie zurück.

Ist die Rinde vollständig extrahiert, wovon man sich für jeden einzelnen Extraktionskörper durch Analyse des ablaufenden Lösungsmittels überzeugt, so läßt man gut ablaufen und treibt den Rest des Lösungsmittels, der in der Rinde verbleibt, mit Wasserdampf ab. Der Extraktionsrückstand, die mit Kalk gemischte, von Alkaloiden befreite Rinde, dient als guter Dünger für schwere kalkbedürftige Böden und wird bei einigen Fabriken von Landwirten kostenlos abgefahren, bei anderen aber auf Halden gestürzt oder abgeschwemmt.

Von sorgfältiger verläßlicher Extraktion hängt die Rentabilität einer Chininfabrik in erster Linie ab; sie verlangt die stete Aufmerksamkeit des Fabrikchemikers und besonders geschultes Personal. Die extrahierte Rinde muß täglich in einer Durchschnittsprobe von etwa 2 *kg*, feucht gewogen, im Laboratorium nachextrahiert werden, um sicher zu sein, daß ihr alle Alkaloide entzogen sind.

mehr bis jetzt an der überlebten Ammoniakprobe festhalten, gibt diese die wichtigste Richtschnur bei der Fabrikation des Reinchinins.

Sie beruht auf folgendem: Chininmonosulfat ist bei gewöhnlicher Temperatur etwa 1 : 800 in Wasser löslich, dagegen die Monosulfate der anderen drei krystallisierbaren Chinaalkaloide, Chinidin, Cinchonidin und Cinchonin, mehr als zehnmal leichter. Auch die Hydroalkaloide (vgl. Konstitution), die gelegentlich in der Rinde diese vier Alkaloide mit Vinylseitenkette begleiten, haben ein leichter wasserlösliches Monosulfat als die jeweils zugehörigen Vinylalkaloide. Digeriert man infolgedessen eine bestimmte Menge Chininmonosulfat mit einer bestimmten Menge Wasser, die aber bei weitem zur Lösung nicht ausreicht, so gehen neben einer bestimmten kleinen Menge Chininmonosulfat umsomehr Nebenalkaloide als Monosulfate in Lösung, je mehr davon in der betreffenden Chininmonosulfatprobe enthalten sind. Weiter erfährt das Filtrat der Digestion auf vorsichtigen Zusatz einer 10%igen wässerigen Ammoniaklösung eine Trübung durch ausgefällte freie Basen, gleichgültig, ob die Chininmonosulfatprobe außer Chinin auch Begleitalkaloide enthielt oder nicht; denn ein wenig Chininmonosulfat löst sich ja bei der Digestion in jedem Falle auf. Aber bei weiterem Zusatze von Ammoniakflüssigkeit lösen sich die anfänglich ausgefällten freien Basen wieder auf, u. zw. ist bis zur völligen Lösung umsomehr Ammoniakflüssigkeit erforderlich, je mehr Begleitalkaloide in der Chininmonosulfatprobe enthalten waren. Der Gesamtverbrauch an Ammoniak bis zur völligen Lösung der anfangs ausgefällten Base läßt also einen ungefähren Schluß auf den Gehalt der Chininmonosulfatprobe an Begleitalkaloiden zu, wenn Mengenverhältnisse, Temperatur, Zeit und sonstige Umstände genau festgelegt sind. Das ist in den verschiedenen Pharmakopöen geschehen, jedoch nicht einheitlich.

Als Beispiel möge die Vorschrift des *D. A. 6* für die Ammoniakprobe nach KERNER-WELLER dienen:

2 *g* bei 40–50° völlig verwittertes Chininsulfat übergießt man in einem Probierrohre mit 20 *cm*³ destilliertem Wasser und stellt das Ganze ½ʰ lang unter häufigem Umschütteln in ein auf 60–65° erwärmtes Wasserbad. Alsdann bringt man das Probierrohr in Wasser von 15° und läßt es unter häufigem Umschütteln 2ʰ lang darin stehen. Hierauf wird die Masse in einem trockenen Stück Leinwand von etwa 100 *cm*² Flächeninhalt ausgepreßt und die abgepreßte Flüssigkeit durch ein aus bestem Filtrierpapier gefertigtes Filter von 7 *cm* Durchmesser filtriert. 5 *cm*³ des Filtrates werden bei 15° in einem trockenen Probierrohr allmählich mit 4 *cm*³ Ammoniakflüssigkeit versetzt; es entsteht ein Niederschlag, der sich beim langsamen Umschwenken wieder klar lösen muß.

Mit Hilfe dieser Ammoniakprobe verfolgt der Betriebschemiker den Fortschritt der Reinigung, oder vielmehr er richtet die Reinigung so ein, daß das Produkt der Ammoniakprobe der betreffenden Pharmakopöe entspricht.

Das Roh-Chinin-monosulfat, wie es nach Abschnitt 3 erhalten wird, wird zunächst vorgekocht, in der Regel in Suden von etwa 1 *m*³. Man löst so viel feuchtes Roh-Chinin-monosulfat, als etwa 25 *kg* Trockensulfat entspricht, mit direktem Dampf in etwa 800 *l* siedendem Wasser, setzt die erforderliche Menge wirksame Entfärbungskohle (von einer guten Entfärbungskohle soll man höchstens 1% vom Trockengewicht des Rohsulfates gebrauchen) und so viel, etwa 200 *cm*³, 50%ige Schwefelsäure hinzu, daß der Sud sehr schwach sauer gegen empfindliches Lackmuspapier reagiert, füllt auf 1000 *l* auf, läßt absitzen und filtriert durch Tuch- oder Filzfilter in emaillierte Krystallisiergefäße. Beim Filtrieren macht man einen „Vorlauf“, da die ersten Anteile stets etwas Entfärbungskohle enthalten, und gibt diesen während des Filtrierens in den Sud zurück.

Das auskrystallisierte „Vorgekochte“ wird mit der „Ammoniakprobe“ auf den Reinheitsgrad geprüft und dann entweder für sich oder mit Zusatz von Chininbisulfat reinweiß gekocht, oder aber, falls der Reinheitsgrad nicht genügt, auf Bisulfat angesetzt.

Diese Reinigung über das Bisulfat ist für diejenigen Qualitäten erforderlich, welche die jetzt geltenden Arzneibücher vorschreiben. Sie beruht darauf, daß Chininbisulfat zwar erheblich leichter löslich ist als Chininmonosulfat, aber doch schwerer

als Cinchonidinbisulfat, und eine vorzügliche Krystallisationsfähigkeit besitzt, so daß die Trennung von Cinchonidin leicht und meist vollständig ist. Jedoch ist zu beachten, daß die Bisulfate der Chinaalkaloide in der Hitze in die zugehörigen Chinatoxine (RABE, *A.* 365, 366 [1909]) übergehen; bei der Reinigung über das Bisulfat müssen daher Temperaturen über 60° vermieden werden. Für die Reinigung über das Bisulfat ist säurefeste Apparatur erforderlich. Das krystallisierte Bisulfat wird in Monosulfat zurückverwandelt, indem es bei Siedehitze ohne Zeitverlust mit Natronlauge gegen Lackmus neutralisiert wird.

Besondere Sorgfalt, Erfahrung und Einrichtungen verlangt das Trocknen des fertigen Chininmonosulfates, da es leicht verwittert. Man läßt auf Horden bei gewöhnlicher Temperatur trocknen und wendet höchstens gelinde Wärme an.

Die Listen der Chininfabriken führen weit über hundert Chininsalze. Das Monosulfat wird immer noch am meisten benutzt, obwohl andere Salze zuträglicher sind. Von ihnen steht das Chlorhydrat an erster Stelle. Es wird durch Umsetzen von Chininmonosulfat mit Bariumchlorid in siedend heißer verdünnter Kochsalzlösung hergestellt.

Aus den Mutterlaugen, welche bei der Darstellung der verschiedenen Salze anfallen, wird zunächst durch Aussalzen mit Natriumsulfat Chininmonosulfat zurückgewonnen, welches in den Betrieb zurückkehrt. Aus den Weiß-Monosulfatmutterlaugen, soweit sie nicht zum Vorkochen von Roh-Chinin-monosulfat benutzt werden, wird die Chininbase durch Natronlauge ausgefällt. Sie wird dann in Monosulfat verwandelt u. s. w. Aber in den alkalischen Laugen, die in großer Menge anfallen, bleiben beachtliche Mengen Chinin als freie Base gelöst; sie werden durch Extraktion mit dem gleichen Lösungsmittel gewonnen, welches bei der Rindenextraktion dient, und diese Mengen Lösungsmittel werden dann in der Rindenextraktion für die ersten „starken" Auszüge benutzt.

6. Rein-Nebenalkaloide und Präparate daraus. Die reinen Nebenalkaloide Cinchonidin, Cinchonin und Chinidin werden aus den rohen grundsätzlich ebenso hergestellt wie Rein-Chinin-sulfat aus rohem, nämlich durch Umkrystallisieren der Sulfate aus wässeriger Lösung unter Zusatz von Entfärbungskohle; nur sind, entsprechend der größeren Löslichkeit, die Konzentrationen erheblich größer. Auch hier werden die reineren Mutterlaugen als Lösungsmittel für rohe Sulfate benutzt.

Auch Cinchonidin und Chinidin werden am meisten als Monosulfate gehandelt, Cinchonin aber als Chlorhydrat. Es wird in jedem Falle angestrebt, dem handelsüblichen Chininmonosulfat bzw. Chlorhydrat in Farbe und Volumen (Lockerkeit) möglichst nahe zu kommen.

Bei den heutigen Rinden wird die Ausbeute an reinen Nebenalkaloiden im Jahresdurchschnitt in der Regel weniger als 10% des Reinchinins betragen; die Ausbeute an Rein-Chinin beträgt in gut arbeitenden Fabriken 1—2% mehr als 100% des im Rindeneinwurf nach der Analyse festgestellten Chinins.

Für die Fabrikationskosten ohne Amortisation und Rohstoffkosten, aber mit Generalunkosten gibt es eine Vorstellung, daß gewisse Chininfabriken, wenn sie für andere Trustmitglieder im Lohn arbeiten, mit hfl. 5·— je 1 *kg* reines Chininmonosulfat ihr Auskommen finden. Zu derselben Größenordnung kommt man bei folgender Überlegung: Der Trustpreis für Chinin. sulf. Ed. II betrug 13,5 – 17 hfl. je 1 *kg* im Jahre 1912 gegen 46 hfl. 1923 und 36,65 hfl. 1927. Da im Jahre 1908 der Chininpreis 10,5 hfl. betrug bei 6,74 hfl je 1 *kg* Chininsulfat in Rinde, kommt man auf 5–9 hfl. Gestehungskosten je 1 *kg* Chininsulfat für die Fabrikanten. Nach den Trustbestimmungen sind die Pflanzer am Erlöse der Fabrikanten beteiligt, indem das KINA-BUREAU entsprechende Nachzahlungen auf gelieferte Rinden leistet.

Eigenschaften der Chinaalkaloide. *1. Chinin.* Freie Base: *a)* wasserfrei $C_{20}H_{24}O_2N_2$, *Schmelzp.* 174,4—175,4°, amorphes, voluminöses, weißes Pulver, löslich in Wasser 1:1960 bei 15°, 1:1750 bei 25°, leicht löslich in Alkohol (1:0,6 bei 25°), Äther (1:4,5 bei 25°), Chloroform (1:1,9 bei 25°) oder siedendem Benzol, $[\alpha]_D =$ —158° bei 15° in 99%igem Alkohol. Die Lösung in sauerstoffhaltigen Säuren

mehr bis jetzt an der überlebten Ammoniakprobe festhalten, gibt diese die wichtigste Richtschnur bei der Fabrikation des Reinchinins.

Sie beruht auf folgendem: Chininmonosulfat ist bei gewöhnlicher Temperatur etwa 1:800 in Wasser löslich, dagegen die Monosulfate der anderen drei krystallisierbaren Chinaalkaloide, Chinidin, Cinchonidin und Cinchonin, mehr als zehnmal leichter. Auch die Hydroalkaloide (vgl. Konstitution), die gelegentlich in der Rinde diese vier Alkaloide mit Vinylseitenkette begleiten, haben ein leichter wasserlösliches Monosulfat als die jeweils zugehörigen Vinylalkaloide. Digeriert man infolgedessen eine bestimmte Menge Chininmonosulfat mit einer bestimmten Menge Wasser, die aber bei weitem zur Lösung nicht ausreicht, so gehen neben einer bestimmten kleinen Menge Chininmonosulfat umsomehr Nebenalkaloide als Monosulfate in Lösung, je mehr davon in der betreffenden Chininmonosulfatprobe enthalten sind. Weiter erfährt das Filtrat der Digestion auf vorsichtigen Zusatz einer 10%igen wässerigen Ammoniaklösung eine Trübung durch ausgefällte freie Basen, gleichgültig, ob die Chininmonosulfatprobe außer Chinin auch Begleitalkaloide enthielt oder nicht; denn ein wenig Chininmonosulfat löst sich ja bei der Digestion in jedem Falle auf. Aber bei weiterem Zusatze von Ammoniakflüssigkeit lösen sich die anfänglich ausgefällten freien Basen wieder auf, u. zw. ist bis zur völligen Lösung umsomehr Ammoniakflüssigkeit erforderlich, je mehr Begleitalkaloide in der Chininmonosulfatprobe enthalten waren. Der Gesamtverbrauch an Ammoniak bis zur völligen Lösung der anfangs ausgefällten Base läßt also einen ungefähren Schluß auf den Gehalt der Chininmonosulfatprobe an Begleitalkaloiden zu, wenn Mengenverhältnisse, Temperatur, Zeit und sonstige Umstände genau festgelegt sind. Das ist in den verschiedenen Pharmakopöen geschehen, jedoch nicht einheitlich.

Als Beispiel möge die Vorschrift des *D. A. 6* für die Ammoniakprobe nach KERNER-WELLER dienen:

2 *g* bei 40–50° völlig verwittertes Chininsulfat übergießt man in einem Probierrohre mit 20 *cm*³ destilliertem Wasser und stellt das Ganze $1/2^h$ lang unter häufigem Umschütteln in ein auf 60–65° erwärmtes Wasserbad. Alsdann bringt man das Probierrohr in Wasser von 15° und läßt es unter häufigem Umschütteln 2^h lang darin stehen. Hierauf wird die Masse in einem trockenen Stück Leinwand von etwa 100 *cm*² Flächeninhalt ausgepreßt und die abgepreßte Flüssigkeit durch ein aus bestem Filtrierpapier gefertigtes Filter von 7 *cm* Durchmesser filtriert. 5 *cm*³ des Filtrates werden bei 15° in einem trockenen Probierrohr allmählich mit 4 *cm*³ Ammoniakflüssigkeit versetzt; es entsteht ein Niederschlag, der sich beim langsamen Umschwenken wieder klar lösen muß.

Mit Hilfe dieser Ammoniakprobe verfolgt der Betriebschemiker den Fortschritt der Reinigung, oder vielmehr er richtet die Reinigung so ein, daß das Produkt der Ammoniakprobe der betreffenden Pharmakopöe entspricht.

Das Roh-Chinin-monosulfat, wie es nach Abschnitt 3 erhalten wird, wird zunächst vorgekocht, in der Regel in Suden von etwa 1 *m*³. Man löst so viel feuchtes Roh-Chinin-monosulfat, als etwa 25 *kg* Trockensulfat entspricht, mit direktem Dampf in etwa 800 *l* siedendem Wasser, setzt die erforderliche Menge wirksame Entfärbungskohle (von einer guten Entfärbungskohle soll man höchstens 1% vom Trockengewicht des Rohsulfates gebrauchen) und so viel, etwa 200 *cm*³, 50%ige Schwefelsäure hinzu, daß der Sud sehr schwach sauer gegen empfindliches Lackmuspapier reagiert, füllt auf 1000 *l* auf, läßt absitzen und filtriert durch Tuch- oder Filzfilter in emaillierte Krystallisiergefäße. Beim Filtrieren macht man einen „Vorlauf“, da die ersten Anteile stets etwas Entfärbungskohle enthalten, und gibt diesen während des Filtrierens in den Sud zurück.

Das auskrystallisierte „Vorgekochte“ wird mit der „Ammoniakprobe“ auf den Reinheitsgrad geprüft und dann entweder für sich oder mit Zusatz von Chininbisulfat reinweiß gekocht, oder aber, falls der Reinheitsgrad nicht genügt, auf Bisulfat angesetzt.

Diese Reinigung über das Bisulfat ist für diejenigen Qualitäten erforderlich, welche die jetzt geltenden Arzneibücher vorschreiben. Sie beruht darauf, daß Chininbisulfat zwar erheblich leichter löslich ist als Chininmonosulfat, aber doch schwerer

als Cinchonidinbisulfat, und eine vorzügliche Krystallisationsfähigkeit besitzt, so daß die Trennung von Cinchonidin leicht und meist vollständig ist. Jedoch ist zu beachten, daß die Bisulfate der Chinaalkaloide in der Hitze in die zugehörigen Chinatoxine (RABE, *A.* 365, 366 [1909]) übergehen; bei der Reinigung über das Bisulfat müssen daher Temperaturen über 60° vermieden werden. Für die Reinigung über das Bisulfat ist säurefeste Apparatur erforderlich. Das krystallisierte Bisulfat wird in Monosulfat zurückverwandelt, indem es bei Siedehitze ohne Zeitverlust mit Natronlauge gegen Lackmus neutralisiert wird.

Besondere Sorgfalt, Erfahrung und Einrichtungen verlangt das Trocknen des fertigen Chininmonosulfates, da es leicht verwittert. Man läßt auf Horden bei gewöhnlicher Temperatur trocknen und wendet höchstens gelinde Wärme an.

Die Listen der Chininfabriken führen weit über hundert Chininsalze. Das Monosulfat wird immer noch am meisten benutzt, obwohl andere Salze zuträglicher sind. Von ihnen steht das Chlorhydrat an erster Stelle. Es wird durch Umsetzen von Chininmonosulfat mit Bariumchlorid in siedend heißer verdünnter Kochsalzlösung hergestellt.

Aus den Mutterlaugen, welche bei der Darstellung der verschiedenen Salze anfallen, wird zunächst durch Aussalzen mit Natriumsulfat Chininmonosulfat zurückgewonnen, welches in den Betrieb zurückkehrt. Aus den Weiß-Monosulfatmutterlaugen, soweit sie nicht zum Vorkochen von Roh-Chinin-monosulfat benutzt werden, wird die Chininbase durch Natronlauge ausgefällt. Sie wird dann in Monosulfat verwandelt u. s. w. Aber in den alkalischen Laugen, die in großer Menge anfallen, bleiben beachtliche Mengen Chinin als freie Base gelöst; sie werden durch Extraktion mit dem gleichen Lösungsmittel gewonnen, welches bei der Rindenextraktion dient, und diese Mengen Lösungsmittel werden dann in der Rindenextraktion für die ersten „starken" Auszüge benutzt.

6. Rein-Nebenalkaloide und Präparate daraus. Die reinen Nebenalkaloide Cinchonidin, Cinchonin und Chinidin werden aus den rohen grundsätzlich ebenso hergestellt wie Rein-Chinin-sulfat aus rohem, nämlich durch Umkrystallisieren der Sulfate aus wässeriger Lösung unter Zusatz von Entfärbungskohle; nur sind, entsprechend der größeren Löslichkeit, die Konzentrationen erheblich größer. Auch hier werden die reineren Mutterlaugen als Lösungsmittel für rohe Sulfate benutzt.

Auch Cinchonidin und Chinidin werden am meisten als Monosulfate gehandelt, Cinchonin aber als Chlorhydrat. Es wird in jedem Falle angestrebt, dem handelsüblichen Chininmonosulfat bzw. Chlorhydrat in Farbe und Volumen (Lockerkeit) möglichst nahe zu kommen.

Bei den heutigen Rinden wird die Ausbeute an reinen Nebenalkaloiden im Jahresdurchschnitt in der Regel weniger als 10% des Reinchinins betragen; die Ausbeute an Rein-Chinin beträgt in gut arbeitenden Fabriken 1—2% mehr als 100% des im Rindeneinwurf nach der Analyse festgestellten Chinins.

Für die Fabrikationskosten ohne Amortisation und Rohstoffkosten, aber mit Generalunkosten gibt es eine Vorstellung, daß gewisse Chininfabriken, wenn sie für andere Trustmitglieder im Lohn arbeiten, mit hfl. 5·— je 1 *kg* reines Chininmonosulfat ihr Auskommen finden. Zu derselben Größenordnung kommt man bei folgender Überlegung: Der Trustpreis für Chinin. sulf. Ed. II betrug 13,5 – 17 hfl. je 1 *kg* im Jahre 1912 gegen 46 hfl. 1923 und 36,65 hfl. 1927. Da im Jahre 1908 der Chininpreis 10,5 hfl. betrug bei 6,74 hfl je 1 *kg* Chininsulfat in Rinde, kommt man auf 5—9 hfl. Gestehungskosten je 1 *kg* Chininsulfat für die Fabrikanten. Nach den Trustbestimmungen sind die Pflanzer am Erlöse der Fabrikanten beteiligt, indem das KINA-BUREAU entsprechende Nachzahlungen auf gelieferte Rinden leistet.

Eigenschaften der Chinaalkaloide. *1. Chinin.* Freie Base: *a)* wasserfrei $C_{20}H_{24}O_2N_2$, *Schmelzp.* 174,4—175,4°, amorphes, voluminöses, weißes Pulver, löslich in Wasser 1:1960 bei 15°, 1:1750 bei 25°, leicht löslich in Alkohol (1:0,6 bei 25°), Äther (1:4,5 bei 25°), Chloroform (1:1,9 bei 25°) oder siedendem Benzol, $[\alpha]_D =$ —158° bei 15° in 99%igem Alkohol. Die Lösung in sauerstoffhaltigen Säuren

fluoresziert blau. *b)* wasserhaltig $C_{20}H_{24}O_2N_2+3\,H_2O$. *Schmelzp.* 57°; durchsichtige, leicht verwitternde Nadeln.

Monosulfat: $(C_{20}H_{24}O_2N_2)_2 \cdot H_2SO_4+8\,H_2O$; voluminöse, wollige Krystalle, die leicht verwittern, löslich in Wasser 1:720 bei 25°, 1:30 bei 100°, in Alkohol 1:86 bei 25°, leicht löslich in Chloroform-Alkohol (2+1) und in verdünnten Säuren; $[\alpha]_D^{15}=-166{,}36°$ in Alkohol.

Bisulfat: $C_{20}H_{24}O_2N_2\ H_2SO_4+7\,H_2O$; kompakte transparente Krystalle; *Schmelzp.* 160°, löslich in Wasser 1:8,5 bei 25°; $[\alpha]_D=-159{,}1°$.

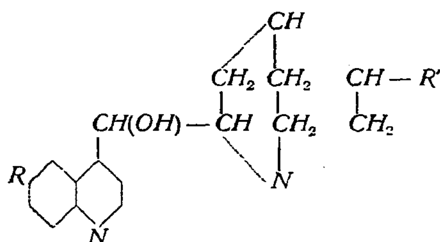
Chlorhydrat: $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot HCl+2\,H_2O$; dem Monosulfat ähnlich, aber kompakter; *Schmelzp.* 158°–160° (wasserfrei); $[\alpha]_D^{17}=-155{,}8°$, löslich in Wasser 1:18 bei 25°.

2. Chinidin. Freie Base: $C_{20}H_{24}O_2N_2$; *Schmelzp.* 171,5°, löslich in Wasser 1:2000 bei 15°, Äther 1:35 bei 10°; $[\alpha]_D+274{,}7°$ in Chloroform-Alkohol (2+1). Monosulfat: $(C_{20}H_{24}O_2N_2)_2\ H_2SO_4+2\,H_2O$; $[\alpha]_D=+184{,}17$ in Chloroform; löslich in Wasser 1:98 bei 15°, 1:7 bei 100°; nicht löslich in Alkohol oder Chloroform.

3. Cinchonidin. Freie Base: $C_{19}H_{22}ON_2$; trimetrische Prismen; *Schmelzp.* 207°; löslich in Wasser 1:5263 bei 11,5°, 1:1053 in trockenem Äther, 1:188 in Äther bei 11,5°; $[\alpha]_D=-111°$ in Alkohol. Monosulfat: $(C_{19}H_{22}ON_2)_2\ H_2SO_4+3\,H_2O$, löslich in Wasser 1:63 bei 25°.

4. Cinchonin. Freie Base: $C_{19}H_{22}ON_2$; derbe Krystalle aus Alkohol; *Schmelzp.* 264°; $[\alpha]_D^{17}=+229°$ in absolutem Alkohol; löslich in Wasser 1:3670 bei 20°. Chlorhydrat: $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot HCl+2\,H_2O$; *Schmelzp.* 217–218°; monokline Krystalle, löslich in Wasser 1:22; $[\alpha]_D^{25}=+133°$.

Konstitution der Chinaalkaloide. Durch die mühevollen Arbeiten von KÖNIGS, SKRAUP, MILLER und VON RHODE, abschließend von RABE ist die Konstitution der Chinaalkaloide wie folgt ermittelt worden (vgl. J. BREDT, Nekrolog auf W. KÖNIGS, *B.* 45, 3802 [1912]).



Für Cinchonin und Cinchonidin ist
$R=H,\ R'=\cdot CH:CH_2$;
für Cuprein ist
$R=OH,\ R'=\cdot CH:CH_2$;
für Chinin und Chinidin ist
$R=OCH_3,\ R'=\cdot CH:CH_2$;
in den Hydrobasen ist
$R'=\cdot CH_2\cdot CH_3$.

Nur eine letzte, u. zw. stereochemische Feinheit ist noch ungeklärt, nämlich, ob die Paare Cinchonin und Cinchonidin sowie Chinidin und Chinin epimer[1] sind in bezug auf das asymmetrische *C*-Atom mit der sekundären Alkoholfunktion oder nicht. Auf dieser letzten Feinheit beruht z. B. die verschiedene Wirkung und Anwendung von Chinin und Chinidin, s. unter Anwendung.

Von den beiden *N*-Atomen des *Mol.* hat das in der rechten Hälfte (Chinuclidinkern) stärkere basische Funktionen als das in der linken Hälfte (Chinolinkern); infolgedessen ist in den Mono-Salzen, die sich mit schwach alkalischer Reaktion gegen Lackmus in Wasser lösen, der Säurerest an das *N*-Atom des Chinuclidinkerns gebunden, während in den Bi-Salzen, die sich in Wasser mit stark saurer Reaktion gegen Lackmus, aber mit neutraler Reaktion gegen Kongo lösen, dagegen beide *N*-Atome des *Mol.* Säurereste tragen. Die Chinaalkaloide liefern dementsprechend zwei Reihen von Salzen.

Veredelung der Chinaalkaloide. 1. Entbitterte Chininderivate. Die ersten Derivate des Chinins, die man als veredelte bezeichnen kann, sind solche,

[1] D. h., ob die stereochemische Konfiguration nur in bezug auf ein, oder auch noch in bezug auf andere asymmetrische *C*-Atome verschieden ist.

denen der bittere Geschmack des Chinins fehlt, der übrigens salzfreier Chininbase, wasserfrei, an sich abgeht, da sie sehr schwer wasserlöslich ist.

Die Entbitterung wird dadurch erzielt, daß die sekundäre Alkoholgruppe des Chinins (s. Konstitution) derart mit Acylresten verestert wird, daß schwerlösliche Produkte entstehen. Das technisch wichtigste Präparat ist der Chinincarbonsäureäthylester, das Euchinin, aus Chinin und Chlorkohlensäureäthylester (*D. R. P.* 91370, 118352 und 123748, *Zimmer*).

Darstellung: In einem emaillierten dampfheizbaren doppelwandigen Emailkessel trägt man in ein Gemisch aus 20 *kg* Toluol und 1,9 *kg* Chlorkohlensäureäthylester (techn.) nach und nach 5 *kg* wasserfreie Chininbase ein, rührt, bis Lösung erfolgt ist, erhitzt auf etwa 80° und hält 2^h bei dieser Temperatur. Zu dem Krystallbrei fügt man 40 *l* Wasser und so viel *konz.* Salzsäure, etwa 1,6 *kg*, daß die wässerige Schicht schwach sauer gegen Kongo wird. Man trennt die wässerige Lösung ab, wäscht die Toluolschicht noch zweimal mit einigen Litern Wasser nach und läßt dann die vereinigten wässerigen Lösungen langsam in der Kälte in 12 *l* 10%ige Ammoniakflüssigkeit laufen, so daß zum Schlusse das Ammoniak ein wenig vorwaltet. Dabei scheidet sich die Euchininbase ab. Man läßt stehen, bis sie krystallinisch geworden ist, zentrifugiert dann und krystallisiert aus 40%igem Alkohol um. Weiße, seidige Krystallnadeln, *Schmelzp.* 95°, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform.

Analog werden dargestellt:

Aristochin, Di-chinin-kohlensäureester, aus Chinin und Phosgen (*D. R. P.* 105666, *Zimmer*), das auch durch Umesterung von Diphenylcarbonat mit Chinin wie folgt erhalten wird (*D. R. P.* 134308, *Zimmer*):

Im emaillierten heizbaren Vakuumkessel erhitzt man im Vakuum eine Mischung aus 64,8 Tl. wasserfreier Chininbase und 21,4 Tl. Diphenylcarbonat derart, daß das entstehende Phenol abdestillieren kann. Die Umesterung ist beendet, wenn kein Phenol mehr übergeht. Mit Chloroform wird die Aristochinrohbase gelöst und mit geringen Mengen verdünnter Salzsäure von unveränderter Chininbase befreit, sodann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Weißes Krystallpulver, *Schmelzp.* 189°, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Chloroform, wenig löslich in Äther und Petroläther.

Außer Euchinin und Aristochin sind noch zahlreiche analoge Acylderivate der Chinaalkaloide beschrieben, aber keines von ihnen hat nennenswerten Erfolg gehabt.

2. MORGENROTHsche Basen. Diese zweite Gruppe veredelter Chininderivate leitet sich von Chinin dadurch ab, daß die Vinylseitenkette zur Äthylgruppe hydriert und das Methyl der Methoxylgruppe durch höhermolekulare aliphatische Alkyle ersetzt ist. Sie sind also Derivate des Hydrocupreins (vgl. Konstitution). Sie umfassen das Optochin (Äthyl-), Eucupin (Isoamyl-) und Vuzin (Isoctyl-hydrocuprein).

Das zugrundeliegende Hydrocuprein wird durch Entmethylierung des Hydrochinins (vgl. Konstitution) und dieses wieder aus Chinin durch katalytische Hydrierung hergestellt. Wegen der Einzelheiten sei auf die folgende Literatur verwiesen:

Hydrochinin: *D. R. P.* 234137 und 252136 (*Zimmer*); Entmethylierung des Hydrochinins zum Hydrocuprein: HESSE, *A.* **241**, 280 [1887]; Alkylierung des Hydrocupreins zum Optochin, Eucupin und Vuzin: *D. R. P.* 254712 (*Zimmer*).

Anwendung. Die vier krystallisierten Chinaalkaloide sind Antipyretica und Spezifica gegen Malaria. Chinin wirkt am zuverlässigsten und wird bei weitem am meisten gebraucht, Cinchonidin und Cinchonin als Substitute. Chinidin ist ein Spezificum gegen Herzflimmern. Die entbitterten Derivate Euchinin und Aristochin werden wie Chinin gebraucht. Aber bei den MORGENROTHschen Basen steht die auch schon bei den Chinaalkaloiden vorhandene antibakterielle und antiparasitäre Wirkung im Vordergrunde; Optochin ist wirksam gegen Pneumokokken, Eucupin und Vuzin sind kräftige Desinfektionsmittel für Wundinfektionen und z. B. bei Gasphlegmone wirksam. Ob sich die durch *A. P.* 1615843 geschützte Anwendung fettsaurer benzinlöslicher Chinaalkaloide als Mottenschutzmittel bei Wollwaren durchsetzen wird, steht noch dahin.

Literatur: KEMPSKI, Der Fieberrindenbaum. Berlin 1923. – HENRY, Plant Alkaloids. London 1924. – SCHWYZER, Die Fabrikation der Alkaloide. Berlin 1927. – Korte Berichten Departement van Landbouw, Nijverheid en Handel Buitenzorg. Verslag Gouv. Kina-Ondern. Tjinjiroen, Weltevreden 1916–1928.

Herm. Emde.

Chinablau (*I. G.*, *St. Denis*) entspricht Baumwollblau 3 B. *Ristenpart.*

China-Clay, Porzellanerde, ist eine Bezeichnung für einen weißen, eisenarmen, hochplastischen Ton, welcher z. B. in den Gruben von Cornwall gefördert wird und diesem englischen Vorkommen seinen Namen verdankt (china = Porzellan, clay = Ton). In neuerer Zeit wird der Name auf jeden besseren Ton und vielfach auch auf fein geschlämmten Ton angewendet. Man benutzt ihn außer zur Tonwarenerzeugung namentlich als Zusatz zum Papierzeug, um dem Papier mehr Schwere und ein weißeres Aussehen zu erteilen, als Verdickungsmittel für Farben und Ätzen in der Druckerei (s. d.) der Gewebestoffe, als Substrat für Farblacke (s. d.), als weiße Hilfsfarbe (s. Mineralfarben), zur Bereitung von Modellierwachs (s. d.) und Ultramarin (s. d.). *Spitzer.*

Chinagras oder Ramie ist eine Bastfaser, die von Nesselpflanzen abstammt. Da die Ramie liefernden Gewächse keine Brennhaare tragen, sind sie botanisch in einer eigenen Species untergebracht, die den Namen Boehmeria erhielt. Während Hooker nur die Species der Boehmeria nivea (entspricht Urtica nivea L., Procus nivea Gaud.) kennt, nehmen die meisten Autoren noch eine zweite Species an, die Boehmeria utilis (Boehmeria candicans; Ramium majus, Boehmeria tenacissima).

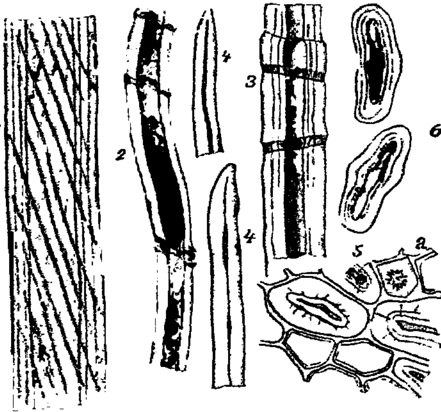


Abb. 51. Mikroskopischer Längs- und Querschnitt durch die Ramiefaser nach Lunge.

Für den Anbau der Boehmeria sind besonders warme und feuchte Gegenden geeignet: China, Ostindien, Cochinchina, Java, Formosa, Malaienstaaten, Britisch-Indien und die Sundainseln; auch Deutsch-Ostafrika hat sich zur Aufpflanzung der Ramie als vorzüglich geeignet erwiesen. Sie gedeiht am besten an Hügelabhängen auf leichten Tonsandboden. In Äquatorial-Afrika, auf Tahiti u. s. w., ebenso in China kommt die Ramie wild vor.

Die Boehmeriaarten bilden strauch- bis baumartige Gewächse von 2—4 *m* Höhe mit großen, ovalen gezähnten Blättern und 10—12 verholzten Stengeln, die an der Basis etwa 2 *cm* Durchmesser haben, an der Spitze behaart sind und die Faser enthalten. Die Vermehrung erfolgt meist durch Wurzelableger, und die Schößlinge entspringen einem kräftigen Wurzelstock oder Rhizom. Sie kann aber auch durch Aussaat oder Stecklinge erfolgen. Die Blüten sind zu Dolden vereinigt; man trifft auf der gleichen Pflanze männliche und weibliche Blüten.

Die Einzelzellen der Boehmeriafasern haben eine Länge von 6—25 *cm* (im Mittel 12 *cm*) und einen mittleren Durchmesser von etwa 60 μ (40—80 μ). Die Faser stellt ein längliches, etwas abgeplattetes Band dar; sie läuft in ein stumpfes, mitunter spatelförmiges Ende aus. Das Lumen ist sehr gleichmäßig, an den Enden fast linear; es kann mit einer granulösen Masse angefüllt sein (Stärke?). Unter dem Mikroskop zeigen die Fasern eine deutliche, feine Längsstreifung mit Knicken, die vielleicht von der mechanischen Behandlung herrühren. Die Abb. 51 zeigt:

1 Faser, von der breiten Seite gesehen, mit Schichtung und schiefer spiraliger Streifung; *2* Faser, von der schmalen Seite gesehen, mit Stauchungsstellen; *3* Faser, von der breiten Seite gesehen, mit Schichtung der Wand und mit Verschiebungsstellen; *4* Spitzen der Fasern; *5* Teile einer Fasergruppe aus der Rinde, bei *a* eine Oxalatdruse; *6* Kotonisierte Fasern im Querschnitt.

In chemischer Hinsicht ist zu erwähnen, daß die Faser aus nahezu reiner Cellulose besteht. Behandelt man die quergeschnittene Faser mit Jodlösung und Schwefelsäure, so kann man eine innere Zone erkennen, die sich blauviolett antärbt, während der äußere Querschnitt tief blau gefärbt erscheint. Kupferoxydammoniak bewirkt starke Quellung.

Das Abschneiden der Stengel, die dann etwa 2 *m* hoch sind, erfolgt, sobald sie anfangen, an der Basis braun zu werden, und bevor die Blüte eintritt, da die Entbastung dann leichter vor sich geht. In großen Anlagen erfolgt diese Operation mit entsprechenden Maschinen, andernfalls von Hand mit einer scharfen Sichel. Die

Stengel wachsen wieder nach, und je nach der Gegend können 2, 3–5 Ernten erzielt werden. Die Neuanpflanzung erfolgt alle 7–15 Jahre. Nach den Angaben des 1900 in Paris stattgefundenen Ramie-Kongresses wird eine mittlere Ausbeute von 400 000 Stengeln pro 1 *ha* angenommen, entsprechend etwa 800 *kg* Fasern pro Schnitt, oder 3200 *kg* pro Jahr für 4 Schnitte. Dieses Ergebnis ist beträchtlich höher als für Hanf und Flachs, die nur etwa 700 bzw. 600 *kg* pro 1 *ha* liefern.

In China wie in Indien erfolgt die Bearbeitung sofort in grünem Zustande von Hand, was von den Eingebornen in äußerst geschickter Weise geschieht. In China legt man die entblätterten Stengel einige Stunden in Wasser und streift dann die Rinde mit einem Messer vom Holz ab. Vor dem Einweichen wird die Rinde mit einem breiten Holzmesser geklopft, um sie freizulegen. Der Bast wird auf Bambusmatten gelegt oder auf Bambusstöckchen aufgehängt, bis er getrocknet ist. 10 *t* Stengel lieferten 1 *t* Bast. Dann wird die Faser in Seifen- oder Holzaschenlauge gelegt, um sie zu entleimen (degummieren), und gewaschen. Auch Kalkwasser wird zum gleichen Zweck benutzt. Die verschiedenen Spielarten der Ramie werden aber in China ganz verschieden behandelt. Sie liefern auch ganz verschieden feine und lange Fasern (2½–18 Zoll lang). Die zusammenhängenden Bastfasern kommen in Form papierdünner, gelblicher Streifen von 2–5 *cm* Breite und 2 *m* Länge als Chinagras in den Handel.

Durch die vielfach in Europa vorgenommene Degummierung, auch Bleiche genannt, werden dann die einzelnen Fasern aus dem sie verklebenden Leim, der aus Pektose, Cutose, Vasculose besteht, isoliert. Es beruht dieses Degummieren hauptsächlich in der Behandlung mit verdünnten Säuren, welche die unlösliche Pektose löslich machen, und nachfolgender Passage durch alkalische Bäder, insbesondere Seife, welche die alkalilöslichen Bestandteile herauslösen. Zwischen den einzelnen Operationen wird energisch gewaschen. Bei dieser Behandlung verliert das Chinagras etwa 30 %; doch verlangt die Bleiche große Erfahrung und Vorsicht. Die so vorbereitete Faser kann nun nach einem Hecheln auf den in der Leinenspinnerei üblichen Maschinen verarbeitet werden.

Die degummierte Faser, das Gespinst und die daraus hergestellten Halb- und Ganzfabrikate tragen den Namen Ramie (aus dem malaiischen Wort ramek, mit welchem die Malaien die Pflanze bezeichnen). In Deutschland degummiert man besonders in der Fabrik der RAMIE-GESELLSCHAFT in Emmendingen (Baden), in England in Yorkshire.

Die Ramiefaser ist wohl eine der schönsten Textilfasern, die wir besitzen, weich, seidenglänzend und sehr fest. Sie übertrifft in dieser Hinsicht sowohl Baumwolle als Leinen und kann als die hervorragendste vegetabilische Textilfaser angesehen werden. Daß sie bis jetzt eine ihren Eigenschaften entsprechende Stellung in der europäischen Textilindustrie nicht einnimmt, liegt hauptsächlich in den Schwierigkeiten, die sich der Fasergewinnung entgegensetzen, und die zu verschiedenen verfehlten industriellen Unternehmungen geführt haben. In China dagegen spielt sie eine wichtige Rolle und hat dort ungefähr die Bedeutung wie die Leinenfaser bei uns.

Im Süden Chinas unterscheidet man gewöhnlich 3 Handelssorten, eine weiße oder gelbe (künstlich getrocknet), eine grüne und eine braune (an der Sonne getrocknet). Unbehandelte Faser heißt „flacky fibre“ (gesprenkelte Faser), kurze harte Faser „mao pa“ (Borstenfaser). Nach der Länge unterscheidet man „Tip-Top“ (4 Fuß lang oder mehr), „first grade“ (3,6–3,7 Fuß lang), „second grade“ (3,2–3,3 Fuß lang), „third grade“ (über 2 Fuß lang), „white“, „coarse“ (1,8 Fuß lang) und schließlich „lowes“. Hauptplatz für den Handel mit weißer Sorte ist Hankow, für „mao pa“ Wusueh. Die Verpackung erfolgt in Bündeln, die zu einem Ballen von meist 50–60 catties Gewicht vereinigt werden (1 cattie = 3/5 *kg*). Doch schwankt das Gewicht der Ballen in weiten Grenzen.

In China und Korea wird Ramie namentlich zu Moskitonetzen, Fischnetzen, Wäsche und Kleidern verarbeitet. In Europa braucht man sie in der Stickereiindustrie für Trikotgarn, für Posamenterieartikel, Vorhänge, Möbelstoffe, für Bettzeug, Unterkleider, hauptsächlich aber zur Herstellung von Glühstrümpfen. Die Festigkeit der Fasern gestattet, ein vorzügliches Papier herzustellen, welches für Banknoten (Frankreich, Rußland z. B.) dient. In den Vereinigten Staaten macht man Zigarettenpapier aus Ramie.

Die Bearbeitung der Ramie erfolgt hauptsächlich in Deutschland, Frankreich und England. Die RAMIE-GESELLSCHAFT in Emmendingen verfügt über 8000 Spindeln. Eine zweite Spinnerei befindet sich in Meerane (Sachsen), weitere Spinnereien in Lyon und Lille. Frankreich verarbeitete 1924 1000 *t* Ramie.

Die Ausfuhr von Ramie aus China betrug

1913	1914	1915	1916	1917		
171 126	129 795	161 700	210 931	296 931	Pikul	(1 Pikul = 60,4 *kg*)

1920	1921	1922	1923	1924	
187 028	197 242	187 280	155 346	277 625	Pikul im Werte von
2 884 201	2 793 754	2 943 429	2 775 917	4 925 030	H.-Taels.

1925 produzierte China 26 000 *t* Ramiefasern, von denen 10 000 im Lande verbraucht, 16 000 ausgeführt wurden. Japan und Korea nehmen weit über die Hälfte der Ausfuhr auf; größere Mengen gehen auch nach Deutschland, Belgien, England und den Vereinigten Staaten. Deutschland führte aus China von Ramiebast ein:

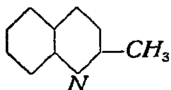
1911	1912	1913		1922	1923	1924	
24 311	38 893	23 290	dz	7 086	4 420	1 102	Pikul im Werte von
				111 625	78 866	17 914	H.-Taels.

Literatur: BEAUVERIE, Les textiles végétaux. Paris 1913. – HASSACK, Die Ramie. Leipzig 1899. – P. KÖNIG in R. O. HERZOG, Technologie der Textilfasern, V. Bd., 2. Tl., Berlin 1927. – F. MICHOTTE, La Ramie. Paris 1925. – E. SCHILLING, Die Faserstoffe des Pflanzenreiches. Leipzig 1924. – SCHULTE IM HOFE, Die Ramiefaser. Berlin 1898. – WATT, La ramie et ses analogues aux Indes Anglaises (aus dem Englischen). Paris 1905. *E. Grandmougin.*

Chinagrün krystallisiert (*I. G.*), 1877 von O. FISCHER entdeckter basischer Triphenylmethanfarbstoff, durch Kondensation von Benzaldehyd mit Dimethylanilin und darauffolgende Oxydation der Leukoverbindung erhalten (*Möhlau-Bucherer* 172; FIERZ, Farbenchemie 153). Meist als Oxalat (metallisch grünglänzende Blättchen), seltener als Zinkchloriddoppelsalz (messinggelbe prismatische Krystalle) im Handel. Feuriges, kräftiges Grün für die Färberei und Druckerei von Baumwolle und Seide. Durch Chlorat weiß ätzbar. Seltener für geschwefelte Wolle sowie Jute, Leinen, Cocos. Ferner zur Herstellung von Lackfarben. *Ristenpart.*

$(CH_3)_2N$ … C … $N(CH_3)_2Cl$

Chinaldin, 2-Methylchinolin, ist eine Flüssigkeit von schwach chinolinartigem Geruch. Kp_{760} 247,20; D^0 1,0815.



Es wird von Chromsäuremischung zu Chinolincarbonsäure oxydiert. Kalte Salpetersäure liefert 7- und 8-Nitrochinaldin, kochende Nitrochinolincarbonsäure, Permanganat Acetylanthranilsäure, Anthranilsäure und Oxalsäure, die Reduktion mit Zinn und Salzsäure 1,2,3,4-Tetrahydrochinaldin. Eben dieses entsteht bei der Hydrierung mit Wasserstoff in Gegenwart eines Nickelkatalysators bei 80°, während bei 130° Dekahydrochinaldin gebildet wird (*I. G., F. P.* 621 434). Die Methylgruppe zeichnet sich durch besondere Reaktionsfähigkeit aus. Sie reagiert mit Phthalsäureanhydrid, indem Chinolingelb entsteht, und mit Aldehyden (z. B. Benzaldehyd und Chloral). Bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Chinaldin treten nacheinander 3 Oxymethylgruppen in das Methyl ein. Die Salze sind meist in Wasser sehr löslich. Besonders schön krystallisiert das Chromat. Das Pikrat schmilzt bei 191°, das Quecksilberchlorid-Doppelsalz $C_{10}H_9N \cdot HCl \cdot HgCl_2$ bei 165,5°. Chinaldin addiert leicht Alkyljodide. Das Jodmethylat schmilzt bei 190°, das Jodäthylat zersetzt sich bei 231–234°.

Chinaldin findet sich im Steinkohlenteer (E. JACOBSEN und C. L. REIMER, *B.* **16**, 1084 [1883]), im Braunkohlenteer (F. FRANK und F. VOLLMER, *Braunkohle* **23**, 505 [1925]), im Urteer aus Flammkohle (F. SCHÜTZ, W. BUSCHMANN und H. WISSEBACH, *B.* **56**, 1967 [1923]), im Berginöl aus niederschlesischer Staubkohle (M. HEYN und M. DUNKEL, *Brennstoff-Chem.* **7**, 20, 81 [1926]). Es entsteht synthetisch durch Kondensation von o-Aminobenzaldehyd mit Aceton und von Anilin mit Glykol, Aldol, Crotonaldehyd, Milchsäure, Paraldehyd und besonders reichlich mit Aldehyd. Letztere, von O. DOEBNER und W. v. MILLER gefundene Reaktion hat der Base den Namen gegeben, der aus den Worten Chinolin und Aldehyd zusammengezogen ist:



$$C_6H_7N + 2\,C_2H_4O = C_{10}H_9N + 2\,H_2O + H_2.$$

Als Zwischenprodukt muß Crotonaldehyd angenommen werden. Der Wasserstoff, welcher bei der Reaktion frei wird, reduziert einen Teil des Chinaldins zu höher siedenden Basen (O. DOEBNER und W. v. MILLER, *B.* **14**, 2812 [1881]; **15**, 3075 [1882]; **16**, 2465 [1883]; *Agfa, D. R. P.* 24317; s. auch W. H. MILLS, J. E. G. HARRIS und H. LAMBOURNE, *Journ. chem. Soc. London* **119**, 1294 [1921]). Das technische Chinaldin enthält deshalb stets Tetrahydrochinaldin (H. O. JONES und P. E. EVANS, *Journ. chem. Soc. London* **99**, 334 [1911]). Bei der Darstellung im kleinen empfiehlt ès sich, bei der Kondensation ein Oxydationsmittel zuzusetzen, z. B. Nitrobenzol (L. A. MIKESKA. J. K. STEWART und L. E. WISE, *Journ. Ind. Engin. Chem.* **11**, 456 [1919]). Auch Chlorpikrin wird zum gleichen Zwecke empfohlen (J. A. GARDNER, und M. WILLIAMS, *E. P.* 198 462 [1922]). Ev. kann man vorhandenes Tetrahydrochinaldin durch Behandlung mit Nitrit und Salzsäure in die Nitrosoverbindung überführen, welche, weil in verdünnter Salzsäure unlöslich, leicht durch Ausäthern u. s. w. entfernt werden kann.

Technische Gewinnung. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Kondensation in kleineren Mengen und in emaillierten, im Kühlbade sitzenden Kesseln vorzunehmen.

Man chargiert 30 *kg* Anilinsalz in 40—50 *l* Wasser und läßt bei einer 25° nicht übersteigenden Temperatur (kühlen!) im Verlaufe von etwa 5—6h 24 *kg* Acetaldehyd zufließen. Dann läßt man die Schmelze während 2—3 Tagen bei der oben angegebenen Temperatur ruhig stehen bzw. so lange, bis eine gezogene Probe, mit Natronlauge erwärmt, kein Öl mehr abscheidet. Nach Zugabe von 40 *kg* Chlorzinklösung (50° *Bé*) wird die Masse in einem kupfernen Abdampfkessel zur staubigen Trockne gebracht. Unter Anbringen entsprechender Abzugsvorrichtungen wird sodann über direkter Feuerung verschmolzen und die Temperatur bis auf 275° getrieben. Die dickflüssige Masse drückt man in einen Destillationskessel ab, gibt hierauf 150 *l* Wasser und 50 *kg* Natronlauge, 40° *Bé*, bzw. bis zu stark alkalischer Reaktion zu und treibt das Chinaldin unter beständigem Umrühren des Kesselinhalts ab. Durch einen Scheidetrichter von dem überstehenden, mitgerissenen Wasser abgeschieden, wird das so erhaltene Rohchinaldin der fraktionierten Destillation unterworfen. Zu diesem Zwecke vereinigt man am besten mehrere Operationen zusammen und fängt die zwischen 230—270° übergehenden Anteile als technisch reines Produkt auf. Mit Vorteil kann auch die Vakuumdestillation angewendet werden, wodurch ein noch besseres Produkt und erhöhte Ausbeute erzielt werden. Auf 30 *kg* Anilinsalz erhält man im Durchschnitte etwa 17 *kg* Chinaldin.

Chinaldin dient zur Darstellung von Chinolingelb, ferner von Chinolinrot, Äthylrot und anderen als Sensibilisatoren wirksamen Farbstoffen. Kondensation von Chinaldin mit Perylentetracarbonsäureanhydrid zu einem Farbstoff s. *Kalle, D. R. P.* 413 942. Ein Kondensationsprodukt von m-Nitrobenzaldehyd mit Chinaldinsalz wird zur Schädlingsbekämpfung in Vorschlag gebracht (*Verein, D. R. P.* 438 241).

G. Cohn (*Knecht* †).

Chinametalle sind Legierungen nach Art der Glockenbronze, sie werden auch als Karakane bezeichnet. Beispielsweise seien angeführt:

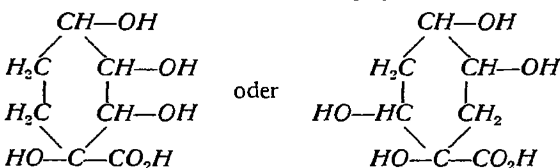
Cu	*Sn*	*Pb*	*Zn*
62,5	25,0	—	9,38
68,95	17,25	10,35	3,40
71,42	14,29	14,29	—

E. H. Schulz.

Chinaphenin (*Zimmer*), Chininkohlensäurephenetidid, gewonnen nach $CO<{HN \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5 \atop O \cdot C_{20}H_{23}N_2O}$ *D. R. P.* 109 259 durch Einwirkung von Chinin auf p-Äthoxyphenylcarbaminsäurechlorid oder auf Äthoxyphenylisocyanat, weißes, geschmackloses, in Wasser schwer, in organischen Lösungsmitteln und in Säuren leicht lösliches Pulver. Empfohlen bei Keuchhusten in Dosen von 0,15 bis 0,3 *g* mehrmals täglich, in größeren Dosen (1,5—2 *g*) als Antipyreticum und Antineuralgicum.

Zernik.

Chinasäure, Tetraoxycyclohexancarbonsäure, wurde von F. C. Hofmann (Crells Ann. **1790**, II, 314) in der Chinarinde entdeckt.



Sie krystallisiert in monoklinen Prismen vom *Schmelzp.* 161,6°, zeichnet sich durch blaue Triboluminescenz aus und dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach links. $[\alpha]_D$ — 44°; *D* 1,637. Sie löst sich in 2,5 Tl. Wasser von 9°, viel weniger in starkem Alkohol, fast gar nicht in Äther.

Die Verbindung geht leicht in Benzolderivate über. So liefert sie bei der trockenen Destillation Phenol, Hydrochinon, Salicylaldehyd und Benzoesäure, in der Kalischmelze oder beim Behandeln mit Brom Protocatechusäure, bei der Reduktion mit Jodwasserstoff Benzoesäure, bei der Einwirkung von Schwefelsäure Hydrochinondisulfosäure. Bei der Oxydation bildet sich Chinon, bei der Acetylierung ein Tetraacetylderivat, beim Erhitzen auf 225—250° Chinid, $C_7H_{10}O_5$, ein bei 198° schmelzendes, inaktives Lacton.

Chinasäure findet sich ferner im Heidelbeerkraut, in den Kaffeebohnen, im Wiesenheu, in den Blättern der Zuckerrübe u. s. w.

Man gewinnt sie aus Chinarinde und reinigt sie über das Calciumsalz $(C_7H_{11}O_6)_2 Ca + 10 H_2O$ (seidenglänzende rhombische Blättchen, in 5—6 Tl. Wasser löslich), das man mit Oxalsäure zerlegt (O. Hesse, *A.* **110**, 334 [1859]; A. Woskresensky, *A.* **27**, 260 [1838]).

Die Verbindung geht im Organismus des Menschen und der Tiere in Benzoesäure über und wird als Hippursäure im Harn ausgeschieden. Sie hat die Fähigkeit, die Menge der ausgeschiedenen Harnsäure zu vermindern, und wird deshalb häufig mit ähnlich wirkenden Arzneimitteln kombiniert.

Urol (DR. SCHÜTZ und DR. V. CLOEDT, St. Vith) ist chinasaurer Harnstoff (SCHÜTZ und DALLMANN, *D. R. P.* 124 426), Urocol (*Merck*) ein Gemisch von Urol, Milchzucker und Colchicin in Tablettenform, Urosin (ZIMMER & CO., Frankfurt a. M.) chinasaures Lithium, Chinotropin (Chinoformin) chinasaures Hexamethylentetramin (*Schering, D. R. P.* 127 746), Neusidonal (VEREINIGTE CHEMISCHE WERKE, Charlottenburg) ein Gemisch von 25% Chinasäure und 75% Chinid.
G. Cohn.

Chineonal (*Merck*), Diäthylbarbitursaures Chinin, gewonnen nach *D. R. P.* 249 908 durch Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen der Komponenten, bildet weiße, etwas hygroskopische, bitterschmeckende Krystallnadeln vom *Schmelzp.* 132°, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Chloroform. Chiningehalt rund 64%, Diäthylbarbitursäure 36%.

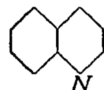
Wurde 1912 empfohlen als gut verträgliches Chininpräparat, als Sedativum, insbesondere auch bei Keuchhusten. Dosis 0,6 *g* ein- bis mehrmals täglich, Kinder 0,2 *g*, bei Keuchhusten 0,2 *g* 3mal täglich. Tabletten zu 0,3 bzw. 0,2 *g*. *Zernik.*

Chinidin, Conchinin, Alkaloid aus Chinarinde, wird aus den bei der Herstellung von Chininsulfat (s. Alkaloidgewinnung, Bd. **I**, 219, sowie Bd. **III**, 183) anfallenden Mutterlaugen gewonnen. Als Chlorhydrat Anwendung bei Herzflimmern, Tabletten, auch als Sulfat und Tannat benutzt. *Dohrn.*

Chinin s. Chinaalkaloide, Bd. **III**, 183, sowie Bd. **I**, 217.

Chininwasser s. Kosmetische Präparate.

Chinolin ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von charakteristischem durchdringenden Geruch. E_p −19,5°; Kp_{760} 238°; $Kp_{9,2}$ 104,8°; D_{20} 1,0947.



Sehr hygroskopisch, absorbiert es bei 10° etwa 1,5 *Mol.* Wasser. 100 Tl. Wasser lösen 6 Tl. Chinolin. Es wird leicht von Alkohol und Äther aufgenommen. Gegen Oxydationsmittel ist es sehr widerstandsfähig. Bei der Reduktion entsteht Tetrahydrochinolin. Alkalische Permanganatlösung liefert Oxalsäure und Chinolinsäure (s. auch *Merck, D. R. P.* 414 072), Chlorkalk Carbostyril. Auch beim Verschmelzen von Chinolin mit Ätzkali gewinnt man Carbostyril in guter Ausbeute (TSCHITSCHIBABIN, *D. R. P.* 406 208; *B.* **56**, 1883 [1923]), beim Verschmelzen mit Natriumamid 2 Aminochinoline (TSCHITSCHIBABIN, *D. R. P.* 374 291). Chinolin gibt Niederschläge mit Jod-Jodkalium-Lösung, mit Phosphormolybdänsäure, Quecksilberchlorid, Kaliumquecksilberjodid, Ferrocyankalium und Pikrinsäure.

Chinolin ist eine starke tertiäre Base. Das Chlorhydrat $C_9H_7N \cdot HCl$ krystallisiert in kleinen zerfließlichen Warzen vom *Schmelzp.* 93–94°, in jedem Verhältnis löslich in Chloroform und Alkohol, sehr leicht in heißem Äther und Benzol, das schwerlösliche Chromat in charakteristischen gelben Nadeln vom *Schmelzp.* 164 bis 167°, die bei raschem Erhitzen explodieren, das Pikrat in feinen hellgelben Nadeln (aus Benzol) vom *Schmelzp.* 203°. Mit großer Leichtigkeit addiert Chinolin Alkyljodide, indem es gelbe Chinoliniumsalze bildet, aus denen man in üblicher Weise die quaternären Basen freimachen kann.

Chinolin wurde von CH. GERHARDT 1842 entdeckt, als er Chinin mit Ätzkali schmolz (*A.* **42**, 310), A. LAURENT gab ihm die richtige Formel (*A.* **62**, 101 [1847]), C. G. WILLIAMS erkannte seine tertiäre Natur (*Journ. prakt. Chem.* **66**, 334 [1860]), KÖRNER gab ihm die Konstitutionsformel, nach der es als ein Naphthalin erscheint, in dem eine Methingruppe durch *N* ersetzt ist, und ZD. H. SKRAUP fand, fußend auf den Arbeiten von GRAEBE über Alizarinblau (*B.* **12**, 1416 [1879]), die nach ihm benannte Synthese (*Monatsh. Chem.* **2**, 139, 141 [1881]) des Körpers. Dieser findet sich im Steinkohlenteer (A. W. HOFMANN, *A.* **47**, 76 [1843]), im Stuppfett (G. GOLDSCHMIEDT und M. v. SCHMIDT, *Monatsh. Chem.* **2**, 17 [1881]), entsteht bei der Destillation von Chinaalkaloiden, Strychnin u. s. w. mit Kali und auf vielen synthetischen Wegen, so aus Allylanilin, o-Aminozimtaldehyd und durch Kondensation von o-Aminobenzaldehyd mit Acetaldehyd (P. FRIEDLÄNDER und C. F. GOHRING, *B.* **16**, 1833 [1883]). Die SKRAUPsche Synthese (s. auch J. WALTER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **49**, 549 [1894]) lehnt sich an die M. PRUD'HOMMEsche Darstellung von Alizarinblau aus Nitroalizarin und Glycerin (*Bul. Soc. chim. France* [2] **28**, 62 [1877]; C. GRAEBE, *A.* **201**, 333 [1880]) an. Man bringt Anilin und Glycerin in Reaktion: $C_6H_5 \cdot NH_2 + C_3H_8O_3 = C_9H_7N + 3\,H_2O + H_2$. Der entstehende Wasserstoff wird durch Nitrobenzol oxydiert; aus diesem entsteht dann Anilin, das in die Reaktion eingreift. Das Nitrobenzol kann durch Arsensäure, die bessere Ausbeuten liefert, ersetzt

werden (CHR. A. KNÜPPEL, *B* 29, 704 [1896]; *D. R. P.* 87334). Bei der Skraupierung entsteht zunächst Acrolein, aus diesem durch die Einwirkung des Anilins β-Anilidopropionaldehyd bzw. dessen Anil, das dann unter Abspaltung von Anilin und Verlust von $2H$ in Chinolin übergeht:



$$C_6H_5 \cdot NH - CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH = N \cdot C_6H_5 \rightarrow C_9H_7N + C_6H_5 \cdot NH_2 + H_2$$

(E. E. BLAISE und M. MAIRE, *Bull. Soc. chim. France* [4] 3, 671 [1908]).

Darstellung. Ein Gemisch von 50 Tl. Anilin, 155 Tl. Glycerin, 76 Tl. Arsensäure und 145 Tl. *konz.* Schwefelsäure wird vorsichtig am Rückflußkühler bis zum Eintritt der heftigen Reaktion erwärmt und nach deren Beendigung noch $2^1/_2{}^h$ in mäßigem Sieden erhalten. Dann verdünnt man mit Wasser, übersättigt mit Natronlauge und destilliert Chinolin und Anilin mit Wasserdampf über. Das Destillat wird mit überschüssiger Salzsäure in Lösung gebracht und mit Natriumnitrit versetzt, bis der Geruch der salpetrigen Säure auch beim Umschütteln bestehen bleibt. Zur Zerstörung des entstandenen Diazobenzols kocht man auf, übersättigt wiederum mit Natronlauge und treibt das jetzt anilinfreie Chinolin mit Dampf über. Es wird mit Äther gesammelt, mit Ätzkali getrocknet und destilliert. Die Ausbeute beträgt 46 Tl. SKRAUP erhält aus 50 Tl. Anilin und 32 Tl. Nitrobenzol 55 Tl. Chinolin, so daß also das ganze Nitrobenzol die Ausbeute nur um 7 Tl. erhöht hat. E. DE BARRY BARNETT (*Chem. News* 121, 205 [1920]) verwendet als Oxydationsmittel calciniertes Ferrioxyd und erzielt 60% d. Th. an Chinolin.

Aus Steinkohlenteeröl gewinnt man Chinolin durch Fraktionierung der dem sog. Schweröl entzogenen basischen Bestandteile. Das so erhaltene Produkt ist unter anderm durch Chinaldin verunreinigt, das man ev. durch Überführung in Chinophthalon entfernen kann, und durch Isochinolin. Die Trennung der 3 Basen gelingt mühsam durch fraktionierte Krystallisation ihrer Sulfate.

Chinolin wirkt stark antipyretisch, antiseptisch und antizymotisch (J. DONATH, *B.* 14, 178, 1769 [1881]), ist aber gegen Hefezellen auffälligerweise ganz unwirksam. Die Temperaturerniedrigung ist der verabreichten Dosis proportional. Aber schon in relativ kleinen Mengen bewirkt es Kollapserscheinungen und stört die Atmung. Die Versuchstiere gehen unter Erscheinungen des Lungenödems zugrunde (BIACH und LOIMANN, VIRCHOWS Archiv 86, 456). Die hochgradige Giftigkeit der Verbindung, die als Chlorhydrat und später als Tartrat verwendet wurde, hindert therapeutische Erfolge. Auch viele Derivate des Chinolins (Kairin, Kairolin, Thallin, Loretin, Analgen u. s. w.) haben sich nicht eingebürgert. Chinosol findet noch Verwendung, desgleichen Loretin, eine 7-Jod-8-oxy-chinolin-5-sulfosäure, das später unter dem Namen Tryen auftauchte und jetzt Yatren genannt und viel verwendet wird. Ausgedehntere Anwendung findet Atophan (Bd. I, 760), zu dessen Herstellung aber Chinolin selbst nicht gebraucht wird. Auch das Plasmochin (*D. R. P.* 451 730), ein Alkylaminoderivat des p-Methoxychinolins, das gegen Malaria Verwendung findet (*Ztschr. angew. Chem.* 1928, 734), wäre zu erwähnen.

Chinolin dient zur Gewinnung von o- und p-Chinolinsulfosäure, von o-Oxychinolin, von Yatren und Chinosol, ferner von Farbstoffen (Cyaninen), welche in der Photographie als Sensibilisatoren Anwendung finden. Rohe Chinolinbasen verwendet man zur Bekämpfung von Weinbergschädlingen; man empfiehlt sie als Pflanzenschutzmittel mit Hexalin, Tetralin zusammen (J. KREIDL, *Ö. P.* 100 217 [1923]). Sie sollen ferner zum Entsäuern von lohgarem Leder dienen, das vor dem Gerben mit Schwefelsäure geschwellt wurde (W. MÖLLER, *E. P.* 200 262 [1922]). Mischungen mit Mineralölen, ev. auch Propylalkohol u. s. w., in Wasser emulgiert, geben ein Fußbodenreinigungsmittel (SANITOLWERKE G. M. B. H., Altona, *D. R. P.* 363 374).

Literatur: G. COHN, Künstliche Heilmittel der Chinolin- und Isochinolingruppe. *Pharmaz. Zentralhalle* 57, 663 ff.; 58, 71 ff. [1916/17]. – G. M. DYSON, Die Chemie und Chemotherapie der Chinolin- und Isochinolinverbindungen. Ind. Chemist and Chem. Manufacturer 2, 221, 266 [1926]. – A. REISSERT, Das Chinolin und seine Derivate. Braunschweig 1889. *G. Cohn.*

Chinolinblau (*Geigy*), 1856 von WILLIAMS entdeckt, $C_{28}H_{35}N_2J$, nach dem *E. P.* 1090/59 aus gleichen *Mol.* Chinolin und Lepidin (γ-Methylchinolin) durch Einwirkung von Amyljodid und Behandlung mit Ätzalkalien hergestellt, bildet grünglänzende Krystalle, in heißem Wasser mit veilchenblauer Farbe löslich. Dient zum Sensibilisieren photographischer Platten. Über die Konstitution s. u. Chinolinfarbstoffe. *Ristenpart.*

Chinolinfarbstoffe. Sehr bald nach der Darstellung der Chinolinbasen (Chinolin, Lepidin) durch Destillation der Chinaalkaloide mit Ätzkali (1855) wurde von WILLIAMS (1860) auch ihre Fähigkeit entdeckt, sich (über ihre Jodamylate) in

schön krystallisierende intensive Farbstoffe, die sog. Cyanine, überführen zu lassen, die darnach zu den ältesten der synthetisch dargestellten Farbstoffe gehören. Trotz der kurz darauf erfolgten, wesentlich billigeren Isolierung der Chinolinbasen aus Steinkohlenteer (A. W. HOFMANN, 1860) und ihrer technisch noch bequemeren Synthese nach der GRAEBE-SKRAUPschen Reaktion ist ihre Anwendung in der Technik beschränkt geblieben.

Einige Produkte aber, wie die Chinolingelb, wenige Chinolin-Azofarbstoffe, sind für die Textilfärberei, die Cyaninfarbstoffe in der Photographie von Bedeutung.

Die Entstehung der Cyaninfarbstoffe, der Chinolingelb u. s. w., beruht auf der durch die $-N=CH$-Gruppe verursachten Reaktionsfähigkeit der o- bzw. p Methylgruppe des Chinaldins bzw. Lepidins.

Chinolingelb s. d., Bd. **III**, 202.

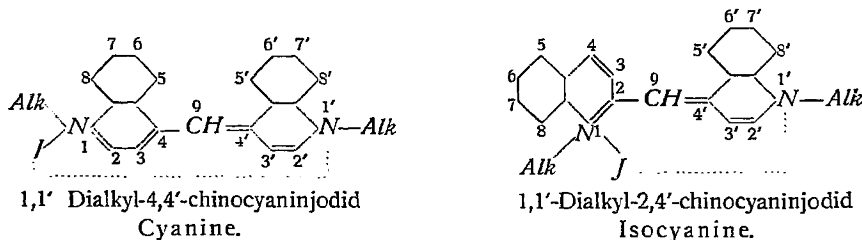
Chinolinazofarbstoffe. Von untergeordneter Bedeutung sind einige Azofarbstoffe, die das 2,4-Dioxychinolin, dargestellt aus Acetylanthranilsäure durch Alkalischmelze, als Kupplungskomponente enthalten. Es seien erwähnt das in der Papierfärberei früher oft verwendete Chinazolgelb: Sulfanilsäure → Dioxychinolin (*D. R. P.* 165 327, *BASF*), und die kürzlich vorgeschlagenen Kombinationen, Anilin (Toluidin, Chloranilin) → Dioxychinolin, zum Färben grüngelber Nüancen auf Acetatseide (*D. R. P.* 450 900, BRITISH DYESTUFFS CORPORATION Ltd.).

Als Flavanilin war kurze Zeit ein unechter, gelber, basischer Farbstoff im Handel, das von *M. L. B.* dargestellte 2-p-Aminophenyl-4-methylchinolin (aus Acetanilid und $ZnCl_2$) und dessen Sulfosäure, Marke S (O. FISCHER, *B.* **19**, 1036; *D. R. P.* 19766, *M. L. B.*).

Cyaninfarbstoffe. Die einleitend erwähnten Cyaninfarbstoffe fanden nur kurze Zeit Verwendung in der Textilfärberei; infolge ihrer Säureempfindlichkeit und Lichtunechtheit wurden sie bald verdrängt durch die ebenso reinen Triphenylmethanfarbstoffe. Erst durch die Entdeckung ihrer sensibilisierenden Wirkung auf die photographischen Platten durch VOGEL (*B.* 8, 95, 1635) und MIETHE (*Chemische Ind.* **26**, III, 54) fanden diese Produkte wiederum technisches Interesse. Heute ist ihre Anwendung in der Photographie ganz allgemein.

Die Cyaninfarbstoffe nach O. FISCHER und W. KÖNIG, auch als Chinocyanine bezeichnet, lassen sich einteilen in Dichinolylmethanfarbstoffe und Pinacyanolfarbstoffe.

1. Dichinolylmethanfarbstoffen liegen folgende Formeln zugrunde:



1,1′ Dialkyl-4,4′-chinocyaninjodid
Cyanine.

1,1′-Dialkyl-2,4′-chinocyaninjodid
Isocyanine.

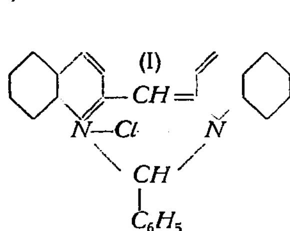
Die Farbstoffe scheiden sich als intensiv gefärbte, meist krystallinische Niederschläge aus, wenn man die alkoholischen Lösungen gleicher Moleküle der quaternären Ammoniumsalze von Chinolin und Chinaldin bzw. Lepidin in der Wärme mit alkoholischem Ätzkali versetzt. Die erforderlichen Chinolinium-, Chinaldinium- und Lepidiniumsalze werden durch Einwirkung von Jodmethyl, Dimethylsulfat, Jodäthyl u. s. w. auf Chinolin, Chinaldin und Lepidin dargestellt; letztere Basen werden jetzt auf synthetischem Wege aus Anilin mit Glycerin bzw. Acetaldehyd, Aldol (Aceton) und Schwefelsäure gewonnen. Bei Verwendung substituierter Aniline (p-Toluidin, p-Chloranilin, p-Phenetidin) entstehen die entsprechend substituierten Chinoline (p-Toluchinaldin u. s. w.).

Die roten Isocyanine sind heute noch wichtige Sensibilisatoren, während die blauen Cyanine, da sie zu lichtempfindlich sind und die Platten leicht verschleiern, kaum mehr verwendet werden.

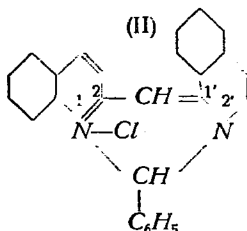
Sensibilisatoren der Isocyaninreihe sind:

Äthylrot = 1,1′-Diäthyl-2,4′-chinocyanin-Nitrat.
Pinaverdol = 1,6,1′-Trimethyl-2,4′-chinocyanin-Jodid
oder Sensitolrot (aus p-Toluchinaldin-Jodmethylat und Chinolin-Jodmethylat).
Pinachrom = 1,1′-Diäthyl-6,6′-diäthoxy-2,4′-chinocyanin-Jodid.
Orthochrom = 1,1′-Diäthyl-6,6′-dimethyl-2,4′-chinocyanin-Jodid.
Ähnliche Produkte sind Pinachromviolett, Perikol, Isokol, Homokol.

Ein den Cyaninen und Isocyaninen entsprechender Typus, die 1,1'-Dialkyl-2,2'-chinocyanine, die sog. Pseudo-isocyanine von O. FISCHER und G. SCHEIBE (*B.* **54**, 786), haben keine Bedeutung. Ein Benzylidenderivat davon ist das Chinolinrot (I), (*B.* **59**, 502) und diesem ähnlich das 1882 von E. JACOBSEN dargestellte Isochinolinrot (Isochinocyanin) (II). Namentlich letzteres wurde früher für Seide, seiner eosinartigen, stark fluorescierenden, allerdings sehr unechten Färbungen wegen, verwendet. In Mischung mit Cyaninen, als Azalein, diente es als erster Sensibilisator. Über Bildung und Konstitution s. E. VONGERICHTEN und N. HOMANN (*B.* **45**, 3446; *D. R. P.* 40420, *Agfa*).



1,1'-Benzyliden-2,2'-chinocyanin-Chlorid
Chinolinrot.

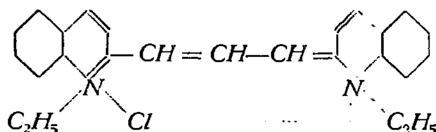


1,2'-Benzyliden-2,1'-isochinocyanin-Chlorid
Isochinolinrot.

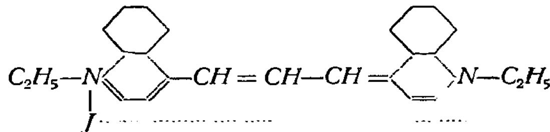
Beide werden dargestellt aus Chinolin + Chinaldin oder Chinolin + Isochinolin (rohem Teerchinolin) durch Kondensation mit Benzotrichlorid und $ZnCl_2$.

Di-isocyanine (Cyanine aus Isochinolin) und die KAUFMANNschen Apocyanine oder Xantho- und Erythro-apocyanine (*B.* **44**, 690) seien der Vollständigkeit halber nur erwähnt.

2. Pinacyanolfarbstoffe. Es hat sich nun gezeigt, daß es möglich ist, in alle unter Dichinolylmethanfarbstoffe erwähnten Produkte Vinylengruppen streptostatisch einzuführen; die Nuance verschiebt sich dadurch nach Blau bis Grün, und die sensibilisierende Wirkung wird bedeutend gesteigert. Die so erhaltenen Strepto-vinylen-Chinocyanine, auch Pinacyanole, Carbocyanine (MILLS und HAMMER, *Journ. chem. Soc. London* **117**, 1750) oder Kryptocyanine (ADAMS, *Journ. Amer. chem. Soc.* **42**, 2661) genannt, besitzen folgende Konstitution:



(I) Pinacyanol.



(II) Kryptocyanin.

Sie werden erhalten, ähnlich den Cyaninen und Isocyaninen, durch alkalische Kondensation von Chinaldin- oder Lepidin-Halogenalkylaten für sich oder im Gemisch mit Chinolin-Halogenalkylaten in Gegenwart von Formaldehyd oder formaldehydabspaltenden Mitteln (*D. R. P.* 172 118, *M. L. B.*; E. KÖNIG) oder durch Kondensation in Essigsäureanhydrid mit Orthoameisensäureester (W. KÖNIG, *Journ. prakt. Chem.* [2] **89**, 216).

Pinacyanol (I) = 1,1'-Diäthyl-strepto-monovinylen-2,2'-chinocyanin-Chlorid.

Kryptocyanin (II) = 1,1'-Diäthyl-strepto-monovinylen-4,4'-chinocyanin-Jodid = (Hypocyanin).

Dicyanin = 1,1'-Diäthyl-4,6,2',6'-tetramethyl-strepto-monovinylen-2,4'-chinocyanin-Jodid.

Dicyanin A = 1,1'-Diäthyl-4,2'-dimethyl-6,6'-diäthoxy-strepto-monovinylen-2,4'-chinocyanin-Nitrat.

Ähnliche Produkte sind Pinaflavol und Äthylcyanin (?).

Durch geeignete Reaktionsbedingungen lassen sich auch mehrere Vinylengruppen in ein Farbstoffmolekül einführen, wodurch die Farbe wesentlich vertieft wird.

Verwendet man an Stelle der quaternären Chinolinsalze und ihrer Homologen Alkylindoleninium- oder Alkylbenzthiazolium-Salze (HOFFMANN, *B.* **20**, 2262) zum Aufbau von Cyclomethin-Farbstoffen, so entstehen die Indo- (Indolino-) und Thiocyanine (Benzothiazolocyanine) mit ebenfalls sensibilisierenden Eigenschaften.

Als Sensibilisatoren haben sie praktisch keine Bedeutung, hingegen sind einige Indocyanine färberisch interessant. Schon früher wurden Indolderivate zur Darstellung von Methin-Farbstoffen benutzt. Vgl. Rosolrot B (*Bayer, D. R. P.* 218 904; *B.* **57**, 685).

W. König stellte als erster aus der Fischerschen Base, dem N, α, β, β-Tetramethylindoleninium-Halogenid, nach seiner Orthoameisensäure-Synthese ein prachtvoll rotes, basisches Indocyanin dar, das Astrafloxin FF (*D. R. P.* 410 487, *B.* **57**, 685), ein 1,3,3,1',3',3'-Hexamethyl-strepto-monovinylen-2,2'-indocyanin-Chlorid.

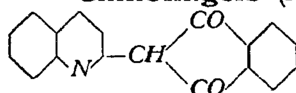
Der Farbstoff erreicht oder übertrifft an Reinheit und Echtheit das Rhodamin. Astraviolett FF (*Bayer*) ist das 5,5'-Dichlorderivat.

Eine besondere Gruppe cyaninähnlicher Farbstoffe wurde von Schuloff und E. König durch Kondensation von aromatischen Aldehyden (z. B. p-Dimethylaminobenzaldehyd, Anisaldehyd u. s. w.) und Chinaldin-Jodalkylaten oder Pyridinderivaten, wie Picolin- und Collidin-Jodäthylat u. s. w., erhalten. Es sind ausgezeichnete Desensibilisatoren für photographische Platten, ähnlich dem Phenosafranin (Bd. **II**, 15) oder Pinasafrol (*M. L. B*), das sie eher übertreffen; sie haben den Vorteil, die Gelatineschicht nicht anzufärben. *D. R. P.* 394 744, 396 402 (*M. L. B.*). Im Handel sind: Pinakryptolgelb, Pinakryptolgrün (*M. L. B.*). Eine Mischung beider ist das Pinakryptol.

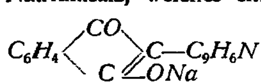
Als Naturprodukt ist noch zu erwähnen das in der Wurzelrinde zahlreicher Pflanzen (Berberitze) vorkommende, von W. H. Perkin aufgeklärte Berberin. Der basische, gelbe Farbstoff, ein Isochinolinderivat, wurde früher zum Färben von Seide und Leder oft verwendet (s. auch Berberisalkaloide, Bd. **II**, 289).

Literatur: I. T. Hewitt, Dyestuffs derived from Pyridine, Quinoline, Acridine and Xanthene. — W. König, *B.* **55**, 3293; **57**, 685. *A. Krebser.*

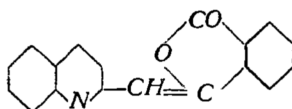
Chinolingelb (*I. G.; Sandoz*), Chinaldingelb (*Ciba*), ist das Natriumsalz der Disulfosäure des Chinophthalons, entdeckt von E. Jacobsen (*D. R. P.* 23188), zuerst beschrieben von M. C. Traub (*B.* **16**, 297 [1883]; E. Jacobsen und C. L. Reimer, *B.* **16**, 513 [1883]; A. Eibner, *B.* **34**, 2311 [1901]; Eibner und O. Lange, *A.* **315**, 303 [1901]; Eibner und Merkel *B.* **35**, 2298 [1902]; **37**, 3006 [1904]; Eibner und K. Hofmann, *B.* **37**, 3018, 3605 [1904]; *Chem.-Ztg.* 28, 1206 [1904].



Das Chinophthalon ist ein gelbes, in Wasser unlösliches Pulver, das aus kochendem Alkohol in goldgelben, dünnen Nadeln krystallisiert. Als Keton kondensiert sich Chinophthalon mit Anilin und Phenylhydrazin zu einem Anil bzw. Phenylhydrazon. Es hat schwach sauren Charakter. Dem Natriumsalz, welches ein rot gefärbter, sehr labiler Körper ist, kommt nebenstehende Formel zu.



Die Konstitution des Chinophthalons wurde von A. Eibner bewiesen. Es entsteht bei der Einwirkung von Phthalsäureanhydrid auf Chinaldin mit oder ohne Kondensationsmittel. Als Nebenprodukt bildet sich ein weniger beständiges Isomeres, das Isochinophthalon, dem die nebenstehende unsymmetrische Formel zukommt. Diese bei 187° schmelzende Substanz (A. Eibner und H. Merkel, *B.* **37**, 3006 [1904]) kann durch Erhitzen auf 240° oder durch Behandlung mit Natriumalkoholat in das stabilere Chinophthalon übergeführt werden.



Technische Herstellung (*Agfa, D. R. P.* 23188, 25144; *E. P.* 1362 [1885]; *F. P.* 154 512; *A. P.* 290 585; vgl. Eibner, *D. R. P.* 158 761). In einen gewöhnlichen mit Rührwerk versehenen, gußeisernen Schmelzkessel von ungefähr 300 *l* Inhalt, welcher sich in einem Öl- oder Phenanthrenbade befindet, gibt man nach schwachem Anheizen 40 *kg* Chinaldin und 42 *kg* Phthalsäureanhydrid, heizt an und fügt, wenn die Phthalsäure gelöst ist, allmählich 12 *kg* festes Chlorzink in kleinen Portionen hinzu. Die Masse bleibt vollständig homogen. Nachdem die Temperatur von 180—190° erreicht ist, findet ein Aufschäumen statt, das indessen bald nachläßt; nachher bleibt die Schmelze ruhig. Nachdem man etwa 5ʰ auf 180—190° Innentemperatur erhitzt hat, hebt man den Deckel mit dem Rührer ab und gießt die Schmelze auf eiserne oder kupferne Bleche aus, wo sie bald zu einer bräunlichen Masse erstarrt und erkaltet. Ihr Gewicht beträgt 90—95% von dem der angewendeten Rohmaterialien. Mit einem Hammer in gröbliche Stücke zerschlagen, wird sie in einer Kugelmühle fein pulverisiert und sieht dann schmutzig-braungelb aus. Hierauf wird sie in einer mit Rührwerk versehenen Bütte mit etwa 1200 *l* Wasser und 90 *kg* Salzsäure ausgekocht. Man läßt absitzen, dekantiert oder filtriert und kocht den feinen Schlamm noch 2—3mal mit je 1200 *l* Wasser ohne Säurezusatz auf. Beim Filtrieren laufen schmutzige Laugen ab, und das Produkt wird schließlich ziemlich hell. Dann wird das Gelb gepreßt, ev. geschleudert und in einer Trockenstube oder auf einer Trockenpfanne (Doublefond) getrocknet. Handelt es sich darum, Chinolingelb für den Verkauf darzustellen, so muß das pulverisierte Gelb gesiebt werden, um ein leichteres und schnelleres Lösen in Alkohol zu bewirken; andernfalls genügt ein Zerdrücken mit Holzhammer und Spatel für das weiter auf Wassergelb zu verarbeitende Gelb. Die Ausbeute beträgt 60 *kg*.

Die Verbindung wird als Chinolingelb spritlöslich (*I. G.; Ciba*) in geringer Menge zum Färben von Wachs, Paraffin, Spritlacken u. s. w. gebraucht. Der größte Teil wird auf wasserlösliches Gelb durch Sulfurieren verarbeitet.

In einen mit mechanischem Rührer und Wasserkühlung bzw. Dampfheizung versehenen doppelwandigen „Sulfurierkessel" von etwa 200 *l* Inhalt werden 50 *kg* rauchende Schwefelsäure (24% SO_3) gegeben und unter gutem Rühren 25 *kg* scharf getrocknetes Chinolingelb (Chinophthalon) löffelweise unter guter äußerer Kühlung eingetragen. Die Anfangstemperatur soll 35° betragen. Die Wärmeentwicklung ist sehr groß, so daß die Dauer des Eintragens, bei dem man zweckmäßig eine Temperatur

von 40–47° innehält, $2^{1}/_{2}$–3h beträgt. Das Gelb, das sich erst in Klumpen zusammenballt, löst sich beim Erwärmen auf 60° allmählich wieder auf. Man läßt weitere 2h bei etwa 60° rühren und erhitzt dann im Dampfbad ziemlich rasch auf 100°. Auf dieser Temperatur erhält man so lange, bis eine herausgenommene Probe leicht in kaltem Wasser löslich bzw. alkalilöslich ist, was in weniger als $^{1}/_{2}$h der Fall ist. Die Sulfuration geht bei 100° sehr rasch von statten und darf nur so lange anhalten, bis eine Probe ziemlich klar wasser- bzw. alkalilöslich ist, da sonst Polysulfosäuren entstehen, welche bei der nachfolgenden Fällung mit Kochsalz nicht ausfallen, sondern gelöst bleiben und mit den Mutterlaugen verlorengehen, wodurch die Ausbeute beträchtlich vermindert wird. Außerdem erweisen sich die zu sehr sulfurierten Chinolingelb von viel unreinerer, grauer und weniger farbkräftiger Natur, so daß diesem Punkte – Sulfurationsdauer – die größte Aufmerksamkeit zu widmen ist. Die Sulfuration bei 100° dauert oft nur wenige Minuten, ist aber meist in $^{1}/_{4}$h beendigt. Dann stellt man den Dampf ab, läßt Kühlwasser laufen und schöpft die Schmelze sofort in eine darunter stehende, mit Rührwerk versehene Bütte auf zerklopftes Eis (200–300 *kg*) aus. Hierauf setzt man etwa 300 *l* kaltes Wasser und 300 *l* Kochsalzlösung zu, rührt noch einige Zeit gut und läßt über Nacht stehen. Am folgenden Tag rührt man noch 1h um und fängt dann an, durch eine Filterpresse – Holzrahmen mit Wollfilztuch – zu filtrieren. Die sauren, mehr oder weniger dunkel gefärbten Mutterlaugen laufen weg. Das gut gepreßte saure Preßgut wird hierauf in einer Bütte mit mechanischem Rührer heiß in 1000 *l* Wasser gelöst, mit Natronlauge neutralisiert bzw. schwach alkalisch gemacht – Natriumcarbonat schäumt zu sehr – und durch Filtersäcke in eine darunter befindliche Krystallisierbütte filtriert. Die noch heiße Lösung wird mit Kochsalz ausgesalzen und nach gehörigem Erkaltenlassen der Farbstoff durch Filtrieren gewonnen. Durch diese Arbeitsweise wird die schlechte Filtrierbarkeit des Wassergelbs vermindert.

In einer Trockenkammer auf galvanisierten Eisenblechen scharf getrocknet, wird der Farbstoff in einer Kugelmühle fein gemahlen. Ausbeute 37 *kg*.

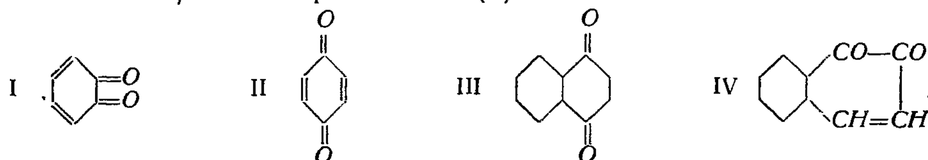
Chinolingelb ist der einzige Chinolinfarbstoff, der für die Textilchemie von Bedeutung ist. Er ist durch außerordentliche Reinheit des Farbtons ausgezeichnet, farbschwach, aber ziemlich lichtecht; dient zum Färben von Seide und Wolle in reinsten Gelbtönen. Früher wurde Chinolingelb auch viel in Mischung mit Patentblau oder anderen, gut egalisierenden Farbstoffen zur Herstellung grüner Töne (z. B. Billardgrün) gebraucht, ist hier aber durch die bedeutend lichtechteren Pyrazolonfarbstoffe (Xylengelb, Erioflavin R u. s. w.) stark zurückgedrängt worden. Mit Echtsäureeosin und Echtsäurephloxin werden schwefelechte Crême- und Lachstöne erhalten. Chinolingelb wird auch für Zinkstaub-, Hydrosulfit- und Zinnsalzätzen im Kattundruck verwendet. Verwendung zum Färben von Celluloseacetat in Gegenwart von Sulfitcelluloseablauge s. *Ciba*, *E. P.* 245 549 [1926]. Verbesserung der Farbe vegetabilisch gegerbten Leders mit Chinolingelb oder Chinolingelb KT s. L. A. JORDAN, *E. P.* 243 144 [1924].

Chinolingelb KT extra *konz.* (*I. G.*) (*Bayer*, *D. R. P.* 204 255; *F. P.* 389 036; *E. P.* 28266 [1907]; *A. P.* 890 588) entsteht durch 5–6stündiges Erhitzen von 177,5 Tl. 6-Chlor-chinaldin mit 148 Tl. Phthalsäureanhydrid auf 210° und 4–5stündiges Erwärmen des entstandenen Chlor-chinophthalons mit der 3fachen Menge rauchender Schwefelsäure (38% SO_3) auf 80–90°. Der Farbstoff ist erheblich lichtechter als das halogenfreie Gelb und eignet sich besonders zum Färben von beschwerter Seide. Die verwandten Marken N extra und N extra *konz.* sind besonders ergiebig (s. auch *M. L. B.*, *D. R. P.* 286237).

Literatur: J. T. HEWITT, Dyestuffs derived from Pyridine, Quinoline, Acridine and Xanthene 1922

G. Cohn (*Knecht* †).

Chinone leiten sich von aromatischen Verbindungen in der Weise ab, daß 2 Wasserstoffatome ein und desselben Kernes durch 2 Sauerstoffatome ersetzt sind. So entsteht aus Benzol C_6H_6 Benzochinon $C_6H_4O_2$, aus Naphthalin $C_{10}H_8$ Naphthochinon $C_{10}H_6O_2$, aus Anthracen $C_{14}H_{10}$ Anthrachinon $C_{14}H_8O_2$. Charakterisiert sind Chinone durch gelbe Farbe und durch die Eigenschaft, mit Reduktionsmitteln in die farblosen Hydrochinone überzugehen. Sie gehören nicht mehr zu den aromatischen, sondern zu den hydroaromatischen (alicyclischen) Verbindungen. Wir unterscheiden o-Chinone und p-Chinone. Typische Vertreter der ersten Gruppe sind das einfachste o-Chinon, o-Benzochinon (I) (R. WILLSTÄTTER und A. PFANNENSTIEL, *B.* **37**, 4744 [1904]; W. und FR. MÜLLER, *B.* **41**, 2580 [1908]), das rot gefärbt, nicht flüchtig und geruchlos ist, und das ihm ähnliche β-Naphthochinon (IV). Vertreter der zweiten Gruppe sind das gewöhnliche oder p-Benzochinon (II), gelb, sehr flüchtig stechend riechend, das α-Naphthochinon (II) und das Anthrachinon.



Von C. GRAEBE stammen umfassende Untersuchungen über Chinone. Sie wurden von H. DECKER (Leipzig 1911) herausgegeben.

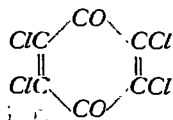
Benzochinon, Chinon schlechthin, Cyclohexadien-(1,4)-dion-(2,5), von WOSKRESENSKY (*A.* **27**, 268 [1838]) entdeckt, krystallisiert aus Wasser oder Ligroin in gelben Prismen von durchdringend stechendem Geruch, die sich mit Wasserdampf sehr schnell verflüchtigen und auch leicht sublimierbar sind. *Schmelzp.* 115,7°; D_4 1,307—1,318. Wenig löslich in kaltem, reichlich in heißem Wasser sowie in Alkohol und Äther. Die Dämpfe reizen Augen und Schleimhäute, die wässerige Lösung färbt die Haut braun. Gegen Oxydationsmittel recht beständig, wird Chinon bei der Reduktion leicht in Hydrochinon übergeführt. Als Zwischenprodukt bildet sich das sog. Chinhydron, eine Doppelverbindung aus äquimolekularen Mengen von Chinon und Hydrochinon, ausgezeichnet durch tiefe Färbung und Schwerlöslichkeit. Über seine Konstitution vgl. P. PFEIFFER, *A.* **404**, 1 [1914]. Auch mit zahlreichen anderen Phenolen gibt Chinon analoge Additionsprodukte. Chinon ist eine äußerst reaktionsfähige Substanz. Es zeigt die Reaktionen der Ketone und lagert leicht Halogen und Halogenwasserstoff an seine Doppelbindungen an. Mit Essigsäureanhydrid liefert es bei Gegenwart von etwas *konz.* Schwefelsäure Oxyhydrochinontriacetat (J. THIELE, *B.* **31**, 1147 [1898]; *Bayer, D. R. P.* 101 607).

Chinon entsteht aus Hydrochinon bei der Oxydation mit Chlor, Salpetersäure, Perschwefelsäure, Chromsäure, Braunstein und Schwefelsäure, Eisenchlorid u. s. w., wobei als Zwischenprodukt meist wiederum Chinhydron auftritt. Es entsteht ferner aus zahlreichen Aminen durch Oxydation, z. B. aus Anilin mit Bichromatmischung (NIETZKI, *B.* **10**, 1935 [1877]; **19**, 1468 [1886]; *A.* **215**, 127 [1882]; SCHNITER, *B.* **20**, 2283 [1887]; WILLSTÄTTER und DOROGI, *B.* **42**, 2154, 2166 [1909]) oder durch elektrolytische Oxydation in Gegenwart von Mangansalzen (*Boehringer, D. R. P.* 117 129) oder Vanadinverbindungen (*M. L. B., D. R. P.* 172 654), ferner aus Sulfanilsäure, p-Aminophenol, p-Phenylendiamin.

Zur Darstellung löst man 60 *Vol.-Tl.* Anilin mit 270 *Vol.-Tl. konz.* Schwefelsäure in 1800 *Vol.-Tl.* Wasser, kühlt auf 10—12° ab und trägt bei dieser Temperatur langsam 60 Tl. feinst gepulvertes Kaliumbichromat ein. Man läßt über Nacht stehen und fügt weitere 120 Tl. Bichromat zu, bis die schwarzblaue Farbe des zunächst ausgeschiedenen Anilinschwarz in Braun umgeschlagen ist. Dann äthert man das Chinon unter Vermeidung zu starken Schüttelns aus. Ausbeute an Rohchinon etwa 60 Tl. Es gibt, durch Überleiten eines Dampfstroms gereinigt, 51 Tl. reines Produkt (ERDMANN). In dieser bewährten Vorschrift kann das Kaliumbichromat mit Vorteil durch das leichtlösliche Natriumsalz ersetzt werden (NIETZKI, *B.* **19**, 1468 [1886]; vgl. A. ERLACH, *Ö. P.* 98418 [1923]). Andere Modifikationen der Darstellung bezwecken den Ersatz des relativ teuren Bichromats durch billigere Oxydationsmittel wie Mangandioxyd (BYK-GULDENWERKE CHEM.-FABR. AKT.-GES., Berlin, *D. R. P.* 369 354) oder Salpetersäure (*Boehringer, D. R. P.* 420 444). Für schnelle Darstellung kleinerer Mengen im Laboratorium eignet sich die Oxydation von käuflichem Hydrochinon (R. CRAVEN und W. A. T. DUNCAN, *Journ. chem. Soc. London* **127**, 1489 [1925]).

Chinon ist Zwischenprodukt bei der Darstellung von Hydrochinon im großen. Seine Verwendung ist geringfügig. Es sei auf einige neuere Patente hingewiesen. Darstellung von Küpenfarbstoffen: *M. L. B., F. P.* 593 117 [1925]; von Schwefelfarben: *Kalle, F. P.* 24844 [1924]; *F. P.* 588 874; von Farbstoffen zum Färben von Celluloseacetat: BRITISH DYESTOFFS CORP., LTD., J. BADDILEY und H. BROWNING, *E. P.* 233 818. Praktische Anwendung scheint Chinon zur Behandlung von tierischen Fasern vor dem Färben zu finden. Die Färbungen fallen dann tiefer aus (PROGIL, *F. P.* 555 521; L. MEUNIER, *F. P.* 25963 [1922]; Zusatz zu *F. P.* 418 797). BÖHM & HAAS CO. (*E. P.* 266 691 [1927]) wollen durch Behandlung buntgewebter Ware aus pflanzlicher Faser das Ausbluten der Färbungen verhindern.

Analytisches. Zur quantitativen Bestimmung von Chinon gibt man zu einer ätherischen Lösung auf etwa 0,2 *g* Chinon 1 cm^3 50%ige Kaliumjodidlösung und 1 cm^3 30%ige Schwefelsäure, schüttelt, versetzt mit *konz.* Bicarbonatlösung, gibt überschüssige $^n/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung hinzu, läßt die wässerige Schicht ab, wäscht mit Wasser nach und titriert mit $^n/_{10}$-Jodlösung gegen Stärke (WILLSTÄTTER und DOROGI, *B.* **42**, 2165; vgl. VALEUR, *Bull. Soc. chim. France* [3] **23**, 58 [1900]).



Chloranil, Tetrachlorchinon, wurde von ERDMANN durch Chlorierung von Indigoderivaten zuerst erhalten und benannt (*A.* **48**, 309 [1843]).

Es krystallisiert in dicken citronengelben Blättchen oder monoklinen Prismen, welche unzersetzt sublimieren und im geschlossenen Röhrchen bei 290° schmelzen, unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol, etwas leichter in Äther.

Die Verbindung wird von starken Oxydationsmitteln nicht angegriffen. Durch salpetrige Säure wird sie in Nitranilsäure, durch Reduktion in Tetrachlorhydrochinon übergeführt. Letztere Reaktion befähigt die Substanz, als Oxydationsmittel zu wirken, so bei der Kleindarstellung von Methylviolett aus Dimethylanilin (vgl. *M. L. B.*, *D. R. P.* 11412).

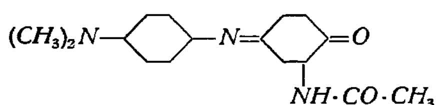
Chloranil bildet sich häufig, wenn man aromatische Verbindungen mit Kaliumchlorat und Salzsäure zusammenbringt, z. B. aus Anilin, Phenol, Salicylsäure, m-Aminobenzoesäure. Am zweckmäßigsten stellt man es aus p-Phenylendiamin dar (C. GRAEBE, *A.* 263, 23 [1891]), wobei Trichlorchinon als Nebenprodukt auftritt. Behandelt man dann das erhaltene rohe Chloranil mit Salzsäure, so entsteht aus dem Trichlorchinon Tetrachlorhydrochinon, das man weiterhin zu Chloranil oxydiert, um ein einheitliches Produkt zu erhalten. Sehr einfach ist auch die Herstellung aus Phenol durch Einwirkung von Königswasser (R. KEMPF und H. MOEHRKE, *B.* 47, 2620 [1914]; vgl. R. L. DATTA und N. R. CHATTERJEE, *Journ. Amer. chem. Soc.* 38, 1813 [1916]). Eine neuere Darstellung aus p-Amino-phenol (W. ELLER und V. LORENZ, *D. R. P.* 390 623) liefert zwar ein trichlorchinonfreies Produkt, ist aber komplizierter und sicher teurer.

Chloranil dient im Laboratorium zu Oxydationen. Bei der Einwirkung aromatischer Basen liefert es Küpenfarbstoffe (R. LESSER, *D. R. P.* 236074), die anscheinend zum Färben von Wolle Verwendung finden (DUDEN, *B.* 61, A 10 [1928]). Auch zur Gewinnung beizenziehender Chinonimidfarbstoffe wurde es vorgeschlagen (*Heyden, D. R. P.* 119 863). Neuerdings wird eine kolloidale Chloranillösung zum Gerben empfohlen (GERB- UND FARBSTOFFWERKE H. RENNER & CO., AKT.-GES., Hamburg, *D. R. P.* 353 076).

Weitere Chinone mit ihren Derivaten werden an anderen Stellen dieses Werkes behandelt. S. Acenaphthenchinon, Bd. I, 95, Anthrachinon, Bd. I, 486, Chrysochinon bei Chrysen, Naphthochinon bei Naphthalinabkömmlingen, Phenanthrenchinon bei Phenanthren. *G. Cohn.*

Chinonimidfarbstoffe sind organische Farbstoffe, die sich vom Chinonmonimin, $O=\langle\rangle=NH$, und dem Chinondiimin, $NH=\langle\rangle=NH$, ableiten. Hierzu gehören die Indophenole (Indoaniline) und Indamine. Es sind wichtige Zwischenprodukte zur Darstellung von Azinen (Bd. II, 10), Oxazinen, Thiazinen und Schwefelfarbstoffen (s. d.) (Azine, Oxazine und Thiazine werden darum auch oft als Chinonimidfarbstoffe bezeichnet).

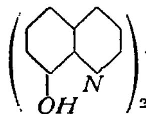
Als eigentlicher Farbstoff wurde früher das Indophenol aus p-Nitrosodimethylanilin und β-Naphthol in reduzierter Form als Indophenolweiß (nur dieses besitzt Affinität zur Baumwollfaser) im Baumwolldruck und mit Indigo zusammen in der Indigo-Indophenolküpe verwendet. Heute sind die Indophenole wiederum von einigem Interesse als Acetatseidenfarbstoffe. Sie färben, emulgiert mit Türkischrotöl, Seife u. s. w., schöne blaue bis grünblaue Töne auf Acetatseide. Trotz ihrer Säureempfindlichkeit (sie sind nicht überfärbe- und schwefelecht) werden sie neben den echten, aber teuren Blau der Anthrachinonreihe dank ihrer Ausgiebigkeit und Reinheit noch viel verwendet. Im Handel sind das Indophenolblau aus Nitrosodimethylanilin und β-Naphthol und ähnliche, dann die Kombination:



dargestellt aus p-Nitrosodimethylanilin und o-Acetylaminophenol. *D. R. P.* 453 455 (*Cassella*) (durch die zum Chinonsauerstoff orthoständige Acetylaminogruppe wird die Säureechtheit verbessert). *A. Krebser.*

Chinonoximfarbstoffe s. Nitrosofarbstoffe.

Chinosol (FR. FRITZSCHE & CO., Hamburg), neutrales o-Oxychinolinsulfat,



ist ein gelbes, krystallinisches, nach Safran riechendes Pulver, *Schmelzp.* 175—177,5°, leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

Zur Darstellung wird eine Lösung von o-Oxychinolin in Alkohol mit Schwefelsäure versetzt, wobei das Sulfat auskrystallisiert (*D. R. P.* 187 943).

Antisepticum und Desinfiziens in Lösungen 1 : 100—1 : 2000. Im Handel sind auch Tabletten zu je 0,1 *g* Chinosol, sog. „Deciplättchen". Giftigkeit begrenzt. *Dohrn.*

Chlor, *Cl*, Atomgewicht 35,46, ist (bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck) ein grünlichgelbes Gas von erstickendem Geruch, das schon in geringen Mengen eingeatmet Schnupfen, Husten und Erstickungsanfälle, bei häufigerem Einatmen Blutspeien hervorruft. Die schädliche Wirkung des Chlors ist hauptsächlich

auf seine ätzenden Eigenschaften zurückzuführen; es wirkt demnach nicht giftig in dem Sinne wie z. B. Schwefelwasserstoff oder die Stickstoffoxyde auf den Organismus ein.

Aus dem Molekulargewicht des Cl_2 und des O_2 sowie der Dichte des O_2 wurde die theoretische Dichte des gasförmigen Cl_2 von 0° und 760 *mm* Druck, bezogen auf Luft von 0° und 760 *mm* Druck, zu 2,4494 berechnet (PIER, *Ztschr. physikal. Chem.* 62, 386 [1908]). Daraus würde sich das Gewicht von 1 *l* Cl_2 von 0° und 760 *mm* zu 3,167 *g* berechnen. Das experimentell bestimmte Gewicht von 1 *l* Cl_2 von 0° und 760 *mm* beträgt 3,214 *g* (JAQUEROD und TOURPALAN, *Journ. Chim. physique* **11**, 17 [1913]). Der höhere Wert der experimentell bestimmten Dichte deutet auf das Vorhandensein von größeren Komplexen (Cl_4) hin. – Zwischen 20 und 200° ergibt sich die Dichte nach der Formel $D_t = 2{,}4855 - 0{,}00017\,t$ (JAHN). Chlor ist etwa 2,3 mal so schwer wie Sauerstoff und 2,5 mal so schwer wie Luft. Die Änderung der Dichte des Chlors bei hohen Temperaturen wurde besonders von V. MEYER untersucht, ohne daß sich die aus den erhaltenen Resultaten gezogenen weitgehenden Schlußfolgerungen über die elementare Natur des Chlors in der Folge aufrechterhalten ließen. Spätere Untersuchungen ergaben, daß die Dichte des Chlors (von 300–1450°) normal ist.

Von PIER wurden auch die schon früher ermittelten Abweichungen des Chlors von den Gasgesetzen (zwischen 0° und 184,4° sowie zwischen 0,0569 und 1,6960 *Atm.*) wieder experimentell bestimmt und die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Dampfdichte erörtert. Oberhalb 1450° beginnt das Cl_2 sich in Atome zu spalten.

Die spezifische Wärme des Chlors bei konstantem Druck (Cp) ist 0,1210, bezogen auf die des Wassers = 1 (REGNAULT); nach STRECKER ist $Cp = 0{,}1155$, die spezifische Wärme bei konstantem Volumen $Cv = 0{,}08731$ (nach EUCKEN bei 0° 0,082 *Cal.*), $K = \frac{Cp}{Cv} = 1{,}323$, nach PETRINI 1,333.

In eine Leuchtgas- oder Weingeistflamme geleitetes Chlor färbt sie grün. Über das Spektrum des Chlors vgl. GMELIN-FRIEDHEIM (Handbuch der anorganischen Chemie, 7. Aufl., 2. Abt. 59; 8. Aufl., System-Nummer 6 [Chlor], S. 50 ff.) und KAYSER (Handbuch der Spektroskopie 3, 322 [1905]).

Das Chlor steht in der siebenten Gruppe des periodischen Systems, u. zw. in der Hauptgruppe zwischen Fluor und Brom und bildet mit diesen Elementen und dem Jod die Gruppe der Halogene. Entsprechend der Zusammensetzung des Chlorwasserstoffs wird das *Cl* in den meisten Verbindungen für einwertig angesehen; die Zusammensetzung der Sauerstoffverbindungen und der Säuren des Chlors würden für seine Mehrwertigkeit (3-, 5-, 7-Wertigkeit) sprechen. Manchmal wurde (z. B. in ClO_2) das Chlor auch 4wertig angenommen.

Chlor ist ein Gemisch zweier Isotopen mit den Massen 35 und 37. Auf Grund des Atomgewichtes von *Cl* 35,467 wurde das Isotopenverhältnis zu 76,6% *Cl* (35) und 23,3% *Cl* (37) berechnet (HARKINS und STONE, *Nature* **116**, 426 [1925]). Gemäß der völligen Übereinstimmung der Atomgewichte ist das Isotopenverhältnis in irdischem Chlor sowohl marinen als auch nichtmarinen Ursprunges konstant. Die Konstanz des Isotopenverhältnisses in *Cl* verschiedenen Ursprungs führt zu dem Schlusse, daß dasselbe schon mehrere Billionen Jahre bestanden haben muß.

Chlorgas wird von Wasser unter Bildung von grünlichgelb gefärbtem Chlorwasser gelöst, am reichlichsten bei 9—10°; von 9° bis zu 0° nimmt die Löslichkeit ab, bei 100° ist sie gleich 0 (vgl. später). Man stellt das Chlorwasser durch Einleiten von möglichst luftfreiem Chlor in Wasser von etwa 10° dar. Gesättigtes Chlorwasser ist von grüngelber Farbe, weist den Geruch des Chlors auf und schmeckt herb. Bei etwa 0° gefriert es unter Bildung von Chlorhydrat und Eis.

Konz. Lösungen der Chloride haben eine geringere Löslichkeit für Chlor als reines Wasser. Eine gesättigte Natriumchloridlösung löst bei 14,5° 0,3607 *Vol.* Chlor. Bei Sättigung in einer Chloratmosphäre von gewöhnlichem Druck und 12° löst 1 *l* Wasser sofort 4 *g* Chlor, bei sehr langer Einwirkung 6 *g*. Die Schwankungen werden auf eine Reaktion des *Cl* mit Wasser unter Bildung von *HCl* und *HOCl* zurückgeführt. Nach SCHÖNFELD (1855) absorbiert 1 *Vol.* Wasser bei 10° 2,5852 *Vol.* Chlor (von 0° und 760 *mm*), bei 20° 2,1565, bei 30° 1,7499, bei 40° 1,3665 *Vol.* Chlor. Nach ROOZEBOOM (1884) enthält die Lösung des Chlors in Wasser (unter 760 *mm* Druck) bei 0° 1,44%, bei 6° 1,07%, bei 9° 0,95%, bei 12° 0,87% *Cl.*

In wässeriger Salzsäure ist *Cl* löslicher als in Wasser. 1 *l* einer gesättigten wässerigen Chlorwasserstofflösung löst 7,3 *g* Chlor. Die dabei beobachtete Wärmeentwicklung weist auf die Bildung eines Wasserstofftrichlorids, HCl_3, hin (BERTHELOT). 1 *l* wässerige Salzsäure, die zu etwa $^1/_3$ aus *HCl* besteht, löst 11 *g Cl*. Die Lösungswärme von Chlor in Wasser ist nach THOMSEN (korr.) 4870 *Cal*, nach BAKER 4970 *Cal.*

Die Reaktion des Chlors mit Wasser zu *HCl* und *HOCl* ist nach JAKOWKIN umkehrbar und wird durch Erhitzen beschleunigt. Bei etwa 90° können die Hydrolysenprodukte voneinander getrennt werden. Beim Erhitzen einer wässerigen Chlorlösung bleibt im Rückstand *HCl* in einer Menge, die der im Destillat vorhandenen *HOCl* äquivalent ist. – Chlorwasser zersetzt sich bei der Einwirkung von Licht, wobei zunächst *HOCl* entsteht ($Cl_2 + H_2O = HCl + HOCl$), welches dann weiter gemäß: $3\,HOCl = 2\,HCl + HClO_3$ unter Bildung von Chlorsäure zerfällt. Nach BILLITZER erfolgt die photochemische Zersetzung des Chlorwassers nicht annähernd proportional der Belichtungsstärke und Belichtungsdauer, vielmehr geht hier eine autokatalytische Reaktion vor sich. Bei sehr starker Verdünnung (1 *Mol.* Cl_2 auf 400 *Mol.* Wasser) findet im Lichte weitgehende Zersetzung gemäß

$2\,Cl_2 + 2\,H_2O = 4\,HCl + O_2$ statt. Die Bildung von HCl und O kann auch auf die Zersetzung der durch Hydrolyse zunächst entstehenden $HClO$ gemäß $2\,HClO = 2\,HCl - O_2$ zurückgeführt werden. Die Produkte der Photolyse der Lösungen von Cl in Wasser und in wässerigen Lösungen von Salzen und Säuren sind HCl, $HClO_3$ und O_2; $HClO_4$ und H_2O_2 treten dabei nicht auf.

Aus gesättigtem Chlorwasser krystallisiert in der Kälte Chlorhydrat, das auch durch Eintropfen von Salzsäure in auf 2—3° abgekühlte unterchlorige Säure entsteht (über seine Bildung in den Chlorleitungsröhren vgl. S. 214).

Das Chlorhydrat bildet eine blaßgelbe (bei —50° fast weiße), baumförmig krystallinische Masse von etwa 1,2 *spez. Gew.*, die manchmal in Nadeln oder Oktaedern krystallisiert. Es zerfällt bei gewöhnlicher Temperatur und normalem Druck in Chlorgas und Chlorwasser; im zugeschmolzenen Rohr bleibt es selbst bei Sommertemperatur unverändert und zersetzt sich erst bei 38° in wässeriges und flüssiges Chlor, welche sich bei nachheriger Abkühlung wieder zu krystallisiertem Hydrat vereinigen. Über die Zusammensetzung und Konstitution des Chlorhydrats wurden verschiedene Ansichten veröffentlicht. Nach FARADAY ist die Zusammensetzung $Cl_2 + 10\,H_2O$, nach MAUMENÉ sollen auch die Hydrate mit $12\,H_2O$, $7\,H_2O$ und $4\,H_2O$ existieren, während ROOZEBOOM, der auch die Dissoziationsspannung ermittelte, zu der Formel $Cl_2 + 8\,H_2O$ gelangte. Nach DE FORCRAND, der auch die Bildungswärme bestimmte, ist die Zusammensetzung des Chlorhydrats $Cl_2 + 7\,H_2O$, nach BOUZAT und AZANIÈRES (1923) $Cl_2 + 6\,H_2O$, übereinstimmend mit einer älteren Angabe von VILLARD (1897).

Außer in Wasser löst sich Chlor auch in verschiedenen anderen Lösungsmitteln auf. So nimmt Tetrachlorkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur 10% Chlor, bei 0° 25% seines Gewichtes auf. 1 *kg* Chloroform löst bei 10° 250 *g* *Cl* auf.

Chlor löst sich ferner in flüssigem Äthan, in Tetra- und Pentachloräthan, ferner in Chromoxychlorid, Vanadinoxychlorid und in Sulfurylchlorid. Von Holzkohle wird es stark adsorbiert, ebenso von trockenem $SnCl_4$.

Bei entsprechender Abkühlung sowie bei erhöhtem Druck verdichtet sich das Chlor zu einer dunkelgrünlichgelben, bei sehr niedriger Temperatur (—102°) orangegelben Flüssigkeit, in der sich gelbe Krystalle ausscheiden. Bei weiterer Temperaturerniedrigung erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer gelben krystallinischen Masse, die bei —102° schmilzt.

Das flüssige Chlor siedet bei —33,6° und 760 *mm* Druck (REGNAULT, BECKMANN, KNIETSCH); nach P. HARTECK (*Ztschr. physikal. Chem.* **134**, 21 [1928]) ist der Kochpunkt bei 760 *mm* —33,95°, der *Schmelzp.* —100,5°; die Siedekonstante in CCl_4 bzw. C_2Cl_6 ist 16,5 (BECKMANN); Chlor leitet nicht die Elektrizität.

Dichte des flüssigen Chlors nach KNIETSCH, (*A.* **259**, 100 [1890]).

Temperatur °	*Spez. Gew.*	Temperatur °	*Spez. Gew.*	Temperatur °	*Spez. Gew.*
—80	1,6602	13,85	1,4314	40,00	1,3490
—33,6	1,5560	14,50	1,4278	51,3	1,3160
— 9,5	1,4931	19,00	1,4156	55,5	1,3000
± 0	1,4689	21,80	1,4065	63	1,274
+ 5,25	1,4541	26,37	1,3930	67	1,258
7,73	1,4481	27,63	1,3891	69	1,250
9,70	1,4434	30,90	1,3786	77	1,216
11,10	1,4359	36,20	1,3621		

Für die Berechnung der Werte für die Dichte des flüssigen Chlors wurde die Formel: $y = 1{,}6583346 - 0{,}002003753\,x - 0{,}0000045596743\,x^2$ abgeleitet, wobei $x = t + 80$. — Auch A. LANGE (*Ztschr. angew. Chem.* **13**, 683, [1900]) bestimmte die *spez. Gew.* des flüssigen Chlors mit guter Übereinstimmung mit den Zahlen von KNIETSCH. Nach diesem ist der mittlere Ausdehnungskoeffizient für —80° bis —33,6° 0,001409, für —30° bis +0° 0,001793, für +50 bis +60° 0,002690, für +70° bis +80° 0,003460. — Bei +90° wird die Ausdehnung des flüssigen Chlors so groß wie die der Gase.

Die kritische Temperatur beträgt 146°. Der kritische Druck 83,9 *Atm.*; der Zusammendrückbarkeitskoeffizient: bei 35,4° 0,000225, bei 64,9° 0,000366, bei 91,4° 0,000637. — Die spezifische Wärme zwischen 0° und 24° beträgt 0,2262. — Der E_p liegt bei —102°. — 1 *kg* flüssiges Chlor entspricht 300 *l* Gas. Der Druck bei 146° von 93,5 *Atm.* stellt den Druck beim kritischen Punkt dar.

Druck des flüssigen Chlors nach KNIETSCH.

Temperatur °	*Atm.* absol. Druck	Temperatur °	*Atm.* absol. Druck	Temperatur °	*Atm.* absol. Druck
—33,6	1	29,70	8,652	80	28,4
— 9,5	2,662	33,16	9,470	90	34,5
± 0	3,660	38,72	10,889	100	41,7
+ 9,62	4,885	40	11,50	110	50,8
13,12	5,433	50	14,7	120	60,4
20,85	6,791	60	18,6	130	71,6
21,67	6,960	70	23,0	146	93,5

Das Chlor gehört zu den am stärksten elektronegativen und reaktionsfähigsten Elementen, indem es sich mit wenigen Ausnahmen (Sauerstoff, Fluor, Brom, Stickstoff, Edelgase) mit fast allen anderen Elementen direkt und häufig unter Feuererscheinung vereinigt. Mit Wasserstoff verbindet es sich bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln nicht, langsam im zerstreuten Licht; im direkten Sonnenlicht tritt sofort Verbindung mit Wasserstoff unter Explosion und Bildung von Chlorwasserstoff ein. Wasserstoff verbrennt im Chlorgas mit bläulicher Flamme.

Über die Bildung von *HCl* aus Chlor- und Wasserstoffgas (Chlorknallgas) sind zahlreiche Untersuchungen durchgeführt worden, um die Art des Einflusses der Belichtung (photochemische Induktion des Chlors) festzustellen (vgl. GMELIN-FRIEDHEIM, 8. Aufl., Chlor, S. 86 ff.). Die Temperatur der Chlorknallgasflamme liegt etwas höher als die der Bunsenflamme. – Da sich Chlor mit Sauerstoff direkt nicht verbindet, so ist es nicht brennbar, kann aber die Verbrennung wasserstoffreicher Substanzen unterhalten, indem es diesen den Wasserstoff unter *HCl*-Bildung entzieht. Bei der Verpuffung eines Gemenges von Chlor, Sauerstoff und Wasserstoff bildet sich erst dann Wasser, wenn das vorhandene Chlor nicht hinreichend ist, um den anwesenden Wasserstoff zu *HCl* zu binden.

Chlor vereinigt sich nicht mit Fluor und entgegen älteren Angaben auch nicht mit Brom, wohl aber mit Jod unter Bildung von Jodmono- bzw. Jodtrichlorid. Schwefel, Selen, Tellur, Phosphor reagieren leicht, letzterer unter Feuererscheinung. Über die direkte Vereinigung von Chlor mit Kohlenstoff sind Beobachtungen, z. B. von LORENZ und V. BOLTON, mitgeteilt worden. So sollen bei der Bildung des Lichtbogens in einer Chloratmosphäre Perchloräthan und unter gewissen Verhältnissen Hexachlorbenzol entstehen. Bei der Einwirkung von Chlor auf Wasserdampf erfolgt Reaktion nach: $2\,Cl_2 + 2\,H_2O \rightleftarrows 4\,HCl + O_2$ dann vollständig von links nach rechts, wenn man über glühenden Kohlenstoff Wasserdampf und Chlor leitet und so den gebildeten Sauerstoff entfernt. Die Reaktion verläuft hierbei nach der Gleichung: $Cl_2 + H_2O + C = 2\,HCl + CO$. Mit Hinsicht auf die so mögliche Überführung von Chlor in *HCl*, die bei Überproduktion an Chlor auch wiederholt in Vorschlag gebracht worden ist, würde dieser Reaktion auch technisches Interesse zukommen. Vgl. z. B. auch C. NAGEL (*Chem.-Ztg.* **36**, 54 [1912]) und unter Verwendung (S. 232). Vollkommen trockenes Chlor wirkt nach verschiedenen Angaben auf die meisten Metalle und Legierungen nicht ein, wie z. B. auf Natrium, Zinkfolie, Magnesium, unechtes Blattgold. Manche Metalle sollen unter gleichen Umständen nur langsam (*Ag*) oder oberflächlich (*Bi*) reagieren, wogegen z. B. Zinn in Form von Stanniol oder Quecksilber sich rasch mit trockenem Chlor vereinigen. Bei Gegenwart geringer Wassermengen erfolgt aber mit fast allen Metallen, häufig unter Feuererscheinung, Reaktion. Auch Gold reagiert mit Chlorgas oder Chlorwasser unter Bildung des Chlorids.

Auf Metalloxyde wirkt Chlorgas bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur mehr oder minder energisch unter Chloridbildung ein. Manche Sauerstoffverbindungen werden leichter oder überhaupt nur bei Gegenwart von Kohlenstoff durch Chlor zersetzt. Schwefeldioxyd und Kohlenoxyd reagieren mit Chlor im direkten Sonnenlicht unter Bildung von SO_2Cl_2 bzw. $COCl_2$. Bei der Einwirkung auf Bromide und Jodide (oder *HBr* und *HJ*) wird das betreffende Halogen in Freiheit gesetzt. In Wasser gelöste Reduktionsmittel (wie SO_2) wirken unter Bildung von *HCl* ein. Über die Einwirkung von Chlor auf Zement und Beton vgl. O. GASSNER (*Chem.-Ztg.* **48**, 157 [1924]). Auf organische Verbindungen (vgl. auch Chlorieren) wirkt Chlor entweder substituierend ein, indem ein Chloratom sich mit einem Wasserstoffatom zu Chlorwasserstoff vereinigt und ein zweites Chloratom an die Stelle des Wasserstoffs tritt, oder es lagert sich das Chlor direkt an bei der Einwirkung auf ungesättigte Verbindungen, wobei unter Sprengung der Doppelbindungen die ungesättigten Verbindungen in gesättigte übergehen. Schließlich kann die Wirkung des Chlors auch oxydierend sein, so daß bei andauernder Behandlung von Chlor viele organische Substanzen gänzlich zerstört werden können. So zerstört Chlor (besonders im feuchten Zustande) die Pflanzenfarben, ferner organische Gerüche und Ansteckungsstoffe, was für seine Wirkung als Desinfektionsmittel von Wichtigkeit ist. Die Bildung von Chlorwasserstoff bei der Chlorierung organischer Verbindungen ist auch von technischem Interesse, indem man bei der Fabrikation solcher chlorierten Verbindungen (wie Chloral, Monochloressigsäure, Chlorbenzol u. s. w.) als Nebenprodukt reine, arsenfreie Salzsäure gewinnt. Die bleichende Wirkung des Chlors beruht hauptsächlich auf einer bei Gegenwart von Wasser stattfindenden Oxydation (s. auch Bleicherei, Bd. **II**, 478, und Chlorbleichlauge, Bd. **III**, 307).

Flüssiges Chlor bleicht trockenes Lackmuspapier. Schwefel reagiert mit flüssigem Chlor erst in der Nähe des Siedepunktes; Schwefeldioxyd vereinigt sich damit zu SO_2Cl_2. Es reagiert mit Jod, rotem Phosphor, Arsen, Antimon, Zinn, Wismut, Aluminium, zum Teil heftig. Kalium und Natrium behalten im flüssigen Chlor bei -80^0 ihren metallischen Glanz; auch Magnesium wird nicht angegriffen; Aluminium bleibt bei der Siedetemperatur des flüssigen Chlors unverändert und entzündet sich erst bei -20^0. Gold wird langsam unter Bildung von $AuCl_3$ angegriffen. Gußeisen, Schmiedeeisen, Stahl, Phosphorbronze, Messing, Kupfer, Zink, Blei werden von trockenem flüssigen Chlor weder für sich noch in Berührung mit *konz.* Schwefelsäure angegriffen (vgl. auch technische Darstellung des flüssigen Chlors unter Gase, komprimierte).

Nach verschiedenen Beobachtungen (KELLNER, 1902; RUSS, 1905 u. a.) soll durch die Einwirkung stiller elektrischer Entladungen eine Änderung der Eigenschaften des Chlors stattfinden, so zwar, daß dieses elektrisch aktivierte Chlor auf organische Verbindungen (Essigsäure, Benzol) energischer einwirken soll. Die Bildung komplexer Moleküle oder einer polymeren Modifikation konnte aber nicht nachgewiesen werden, so daß die Aktivität wahrscheinlich durch die Gegenwart von Ozon oder Chloroxyden erhöht werden dürfte (VERNON, 1891; BRINER und DURAND, 1908 u. a.). Auch das elektrolytisch hergestellte Chlor soll, wie wiederholt beobachtet worden ist, aktiver als das

gewöhnliche Chlor auch hinsichtlich seiner Bleichwirkung sein, während nach FERCHLAND (1906) elektrolytisches Chlor mit dem gewöhnlichen Chlor identisch ist.

Auch durch Belichtung wurde eine Aktivierung des Chlors angeblich wiederholt beobachtet und näher studiert. Doch wurde später gezeigt, daß die photochemische „Aktivierung" des Chlors nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit eintritt, indem das Chlor mit dem Wasserdampf unter Bildung von *HCl* reagiert (vgl. früher S. 206).

Beim Einatmen verursacht Chlor einen starken Reiz der Schleimhäute, der Luftröhre und der Bronchien und führt dadurch zu Schnupfen, Husten, bei längerer Einwirkung auch zu Asthma und Blutspeien. Als Gegenmittel wurde das Einatmen von Schwefelwasserstoff (PLEISCHL), Alkoholdampf (KASTNER), Ätherdampf oder Anilin (BOLLEY), Ammoniak (JURISCH) empfohlen.

Der Mensch kann (nach LEHMANN) nur einen Zusatz von 2–3 Millionstel Chlor zur Luft ohne Nachteil vertragen, der daran gewöhnte höchstens 0,01%. In neuerer Zeit hat man wiederholt sehr verdünntes Chlor als Heilmittel, besonders bei Erkrankungen der Atmungsorgane, empfohlen. Vgl. z. B. BASKERVILLE (*Chem. Ztrlbl.* **1920**, I, 60); HALE (ebenda **1920**, I, 804); GUNN (ebenda **1920**, II, 276); R. FREUND (*Chem.-Ztg.* 52, 33 [1928]). Nach WEIGELT (*Chem.-Ztg.* 4, 39 [1880]) werden Forellen durch 0,005 *g* freies Chlor in 1 *l* Wasser in wenigen Minuten getötet.

Bei Arbeitern, welche sich lange in Räumen aufhielten, in denen Chlor auf elektrolytischem Wege gewonnen wurde, trat (HEXHEIMER, *Ztschr. angew. Chem.* **12**, 310 [1899]) eine Erkrankung auf, die sich durch Bildung zahlloser teigiger Knoten auf dem ganzen Körper, sowie Husten, Auswurf, Schlaf- und Appetitlosigkeit und Schwindelanfälle äußerte. Während anfangs die Erkrankung auf im elektrolytischen Chlor enthaltene Chloroxyde zurückgeführt worden ist, wurde später die Ansicht ausgesprochen, daß die Hauterkrankung der Chlorarbeiter, Chloracne genannt, durch chlorierte Produkte hervorgerufen wird, die sich aus dem bei dem Verfahren bzw. der Apparatur verwendeten Teer oder den Kohlenanoden bilden sollen. Nach späteren Berichten ist die Erkrankung auch in Fabriken, die nicht nach einem elektrolytischen Verfahren Chlor darstellen, aufgetreten. Die Entstehungsweise sowie die Verhütungsmaßregeln der Krankheit wurden näher studiert, und schließlich konnte (*Chemische Ind.* **31**, 261 [1908]) festgestellt werden, daß die Krankheit nicht mehr beobachtet worden ist, seitdem man bei der Elektrolyse an Stelle von Kohlenanoden solche aus geschmolzenen Metalloxyden verwendet hat, was indirekt auch eine Bestätigung der obenerwähnten Ansicht über die Entstehung der Krankheit brachte. Vgl. auch HOLTZMANN (*Chem.-Ztg.* **32**, Rep. 192 [1908]). Von RUSSIG wurde wiederholt darauf hingewiesen, daß Chlor mit dieser Krankheit nichts zu tun hat, sondern daß es sich um eine Teer- oder Paraffinkrätze handelt.

Historisches. Bei der Einwirkung von Salzsäure auf Braunstein erhielt SCHEELE 1774 zum erstenmal das Chlorgas, welches er nach der damaligen Lehre als eine ihres Phlogistons beraubte, also „dephlogistisierte" Salzsäure ansah. Im Jahre 1785 sprach sich dann BERTHOLLET auf Grund einer Reihe von Versuchen, der damals aufgekommenen antiphlogistischen Chemie entsprechend, dahin aus, daß dieser Stoff als eine mit Sauerstoff verbundene, also als „oxygenierte Salzsäure" zu betrachten sei, eine bis zum Jahre 1809 allgemein angenommene Ansicht. In diesem Jahre zeigten dann GAY-LUSSAC und THÉNARD, daß das chemische Verhalten des Chlors auch verständlich erscheint, wenn man dieses als einfache Substanz betrachtet. Bald darnach schloß sich HUMPHRY DAVY dieser (jetzt allgemein angenommenen) Ansicht an und gab dem Element seinen Namen (abgeleitet von χλωρός-grün).

Gegen diese Anschauung nahm (1815) BERZELIUS Stellung und verteidigte seine Meinung, nach welcher das Chlor (und die Salzsäure) Verbindungen eines unbekannten Radikals, Murium oder Muriatum genannt, mit Sauerstoff seien; erst im Jahre 1821 schloß er sich der Auffassung von GAY-LUSSAC an. Auch SCHÖNBEIN ließ sich lange Zeit nicht von der einfachen Natur des Chlors überzeugen.

Viel später wurde dann von V. MEYER (1879) auf Grund von Versuchen über die Dampfdichte des Chlors bei hoher Temperatur die „Muriumtheorie" wieder aufgenommen; darnach sollte das Chlor als Verbindung dreier Atome eines 3wertigen Elements vom Atomgewicht $35{,}5:3 = 11{,}83$ aufzufassen sein. Bei späterer wiederholter Überprüfung erwiesen sich aber die beobachteten Resultate als unrichtig, so daß auch die darauf gegründete Hypothese gegenstandslos wurde. Über die „antichloristische" und

„chloristische" Theorie vgl. KOPP (Geschichte der Chemie, Bd. 3, 356), CHATTAWAY (*Chem. News* **101**, 25, 37, 50, 73 [1910]; *Chem. Ztrlbl.* **1910**, I, 1485).

Vorkommen. Im freien Zustande ist Chlor in sehr geringen Mengen als Produkt vulkanischer Tätigkeit, z. B. in den Gasen der Krater des Kilauea auf Hawai, beobachtet worden. Vgl. SHEPHERD (J. Washington Acad. **10**, 23 [1920]) sowie F. HENRICH (*Ztschr. angew. Chem.* **19**, 1326 [1906]). Freies Cl (neben HCl) ist auch in den Gasen enthalten, die beim Schmelzen von Laven und Obsidianen oft explosionsartig entweichen. Vgl. BRUN (Arch. phys. nat. [4] **19**, 591 [1905]; **27**, 113; 28, 54 [1909]).

In Form von Verbindungen findet sich das Chlor in der Natur vor:

1. Als Salzsäure, in Gasen und Quellen vulkanischen Ursprungs. So enthalten die Emanationen des Vesuvs und die aus der fließenden oder eben erhärtenden Lava entweichenden Gase größere Mengen HCl. Das Wasser des Rio Vinagre in Mexiko enthält 0,091% freien HCl. Ferner enthält der Magensaft der Säugetiere freie Salzsäure.

2. Als Chlorate und Perchlorate im Chilesalpeter.

3. Als Chloride, u. zw.: *a)* im Mineralreich in großer Menge als $NaCl$ (Steinsalz), KCl (Sylvin) und in den sog. „Abraumsalzen" als $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6\ H_2O$ (Carnallit), $CaCl_2 \cdot 2\ MgCl_2 \cdot 12\ H_2O$ (Tachhydrit), $MgCl_2 \cdot 6\ H_2O$ (Bischofit), $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3\ H_2O$ (Kainit); ferner in Verbindung mit Pb, Cu, Fe, Mn, Hg, Ag in verschiedenen einfachen und Doppelverbindungen, denen nur ein mineralogisches Interesse zukommt. Auch in Silicaten und Phosphaten tritt Chlor in Form von Chloriden auf. – Salmiak (NH_4Cl) findet sich im Steinsalz und Carnallit, ferner in vulkanischen Produkten. Sein Vorkommen in den Destillationsprodukten der Steinkohlen (Gaswasser, Teer) ist nicht auf einen Chlorgehalt der Kohle zurückzuführen, sondern auf beim Verdunsten des den Kohlen anhaftenden Grubenwassers zurückbleibendes $NaCl$, das beim Erhitzen unter den in der Retorte obwaltenden Verhältnissen HCl abspaltet, der sich mit NH_3 zu NH_4Cl verbindet und in den Destillaten erscheint.

b) In Wässern, u. zw. im Meerwasser, ferner in geringeren Mengen im Fluß- und Quellwaser sowie im Regenwasser. – Der mittlere Chlorgehalt im Regenwasser beträgt 32 *mg* in 1 *l*. Das Maximum bei zahlreichen Analysen betrug 660,5 *mg* (JORISSEN, *Chem. Weekbl.* **3**, 647; *Chem. Ztrlbl.* **1906**, II, 1579).

c) Im pflanzlichen und tierischen Organismus. – Chloride finden sich in Pflanzenaschen vor und bilden für gewisse Lebensvorgänge einen unentbehrlichen Bestandteil. Der Magensaft enthält (neben freier Salzsäure [vgl. oben]) Chloride; Harn und Blut enthalten $NaCl$, die Fleischflüssigkeit KCl, die Milch viel KCl und wenig $NaCl$. Nach P. KOENIG (*Ztschr. angew. Chem.* **24**, 1852 [1911]) ist das Chlor nicht als spezifisches Nährelement für die Pflanzen anzusehen, sondern die Chloride wirken vielmehr in bestimmten Konzentrationen als Reizstoffe.

Bildung und Darstellung.

Laboratoriumsmethoden. Bei der Darstellung von Chlor im Laboratorium geht man meistens von der Salzsäure aus und oxydiert diese durch Einwirkung auf Braunstein oder andere oxydierend wirkende Verbindungen, wie Chlorate, Chlorkalk, Permanganat, Bichromat. Am zweckmäßigsten verwendet man nach dem Vorschlag von GRAEBE hierzu Kaliumpermanganat, besonders wenn es sich um die Gewinnung bestimmter Chlormengen handelt (vgl. auch unter 4).

1. Aus Salzsäure und Braunstein. Beim Erhitzen von Braunstein mit Salzsäure erfolgt die Entwicklung von Chlorgas nach der Gleichung:



$$MnO_2 + 4\ HCl = MnCl_2 + 2\ H_2O + Cl_2.$$

Die Flüssigkeit nimmt zunächst eine dunkelbraune Farbe an, die bei fortschreitender Zersetzung heller und schließlich meist hellgelb (von vorhandenem $FeCl_3$) wird. Nach verschiedenen Angaben – FORCHHAMMER (1821), PICKERING (1879), G. NEUMANN (1894) – soll die dunkelbraune Lösung $MnCl_3$ enthalten, während von anderer Seite – NICKLÈS (1865), FISCHER (1878), VERNON (1890) – in der Lösung ein Tetrachlorid, $MnCl_4$, angenommen wurde, das beim Erwärmen in $MnCl_2$ und Cl_2 zerfallen soll. Für die Annahme der Bildung von $MnCl_4$ sprechen auch Untersuchungen von R. J. MEYER und H. BEST (*Ztschr. anorgan. Chem.* 22, 169 [1899]) und L. WACKER (*Chem.-Ztg.* **24**, 285 [1900]). Nach CHRISTENSEN (*Jahrber. Chem.* **1886**, 419, 496; *Journ. prakt. Chem.* [2] **35**, 57 [1887]) erfolgt die Einwirkung von *konz.* Salzsäure auf MnO_2 wie folgt:



$$MnO_2 + 6\ HCl = H_2MnCl_6 + 2\ H_2O;\quad H_2MnCl_6 = Cl_2 + MnCl_2 + 2\ HCl.$$

Bei Gegenwart einer genügenden Menge von $MnCl_2$ verbindet sich dieses mit der gebildeten Manganchlorwasserstoffsäure: $MnCl_2 + H_2MnCl_6 = Mn(MnCl_6) + 2\ HCl$.

Hierauf folgt Zersetzung durch Wasser: $Mn(MnCl_6) + 4\ H_2O = MnO_2 \cdot Mn(OH)_2 + 6\ HCl$.

Dieses höhere Oxyd soll nun durch die freie Salzsäure in $MnCl_2$ und MnO_2, H_2O zerfallen und die braunen Lösungen bilden. HOLMES und MANUEL (*Journ. Amer. chem. Soc.* **30**, 1192 [1908]) konnten bei der Einwirkung von Salzsäure auf MnO_2 die Bildung von $MnCl_3$ nachweisen, halten es aber für möglich, daß auch eine chlorreichere Manganverbindung existiert.

Zur Chlorentwicklung aus Braunstein und Salzsäure wurden verschiedene Apparate vorgeschlagen, vgl. BRUGNATELLI (*Ztschr. analyt. Chem.* **6**, 389 [1867]); ORLOWSKI (ebenda **11**, 38 [1872]); L. L. DE KONINCK (*Ztschr. analyt. Chem.* **17**, 181, [1878]; *Ztschr. angew. Chem.* **1**, 427 [1888]); RUPP (*Ztschr. anorgan. Chem.* **32**, 359 [1902]).

An Stelle von Salzsäure wird manchmal auch ein Gemisch von Kochsalz und Schwefelsäure auf Braunstein zur Einwirkung gebracht. Nach KLASON (*B.* **23**, 330 [1890]) ist das beste Verhältnis: 5 Tl. Braunstein (von 90%), 11 Tl. $NaCl$ und 14 Tl. Schwefelsäure (mit Wasser zu 1:1 verdünnt.

Zur Darstellung von reinem Chlor empfiehlt HARKER (*Ztschr. physikal. Chem.* 9, 673 [1892]), ein Gemisch aus 900 Tl. $NaCl$, 400 Tl. Braunstein, 1200 Tl. H_2SO_4 und 600 Tl. Wasser gelinde zu erhitzen und das gut gereinigte Gas in kaltem Wasser unter Bildung des Hydrats $Cl_2 + 10\,H_2O$ aufzufangen. Dieses ist bei Temperaturen unter 9° gut haltbar, und durch Temperaturerhöhung kann daraus Chlor mit höchstens 0,2% Verunreinigungen entwickelt werden. Auch nach L. WÖHLER und STREICHER (*B.* 46, 1596 [1913]) enthält das aus Chlorhydrat hergestellte Chlor nur 0,2% Sauerstoff.

Zur Reindarstellung des (aus Braunstein und Salzsäure entwickelten) Chlors wurden verschiedene Vorschläge gemacht. Um das Gas luftfrei zu erhalten, läßt man die Entwicklung so lange andauern, bis die Luft vollständig aus dem Apparat verdrängt ist; das Gas muß dann durch Natronlauge restlos absorbierbar sein. Durch Waschen mit Wasser wird das Gas nicht vollständig von HCl befreit, dagegen nach STOLBA durch *konz.* $CuSO_4$-Lösung oder besser beim Durchleiten durch eine mit festem $CuSO_4$ oder Chlorkalk gefüllte Röhre. MOHR empfiehlt, das Gas über MnO_2 streichen zu lassen; nach MOISSAN und BINNET DE JASSONEIX (*Compt. rend. Acad. Sciences* 137, 1198 [1903]) sollen die letzten Spuren von HCl durch Leiten über eine Schicht von auf 50° erwärmtem Braunstein entfernt werden, während nach HAMPE (*Chem.-Ztg.* 14, 1777 [1890]) das Gas durch eine *konz.* Lösung von $KMnO_4$ geleitet wird. Um eine Verunreinigung durch CO_2 zu vermeiden, wird der (gepulverte) Braunstein mit verdünnter H_2SO_4 oder HNO_3 erwärmt (zwecks Zersetzung der Carbonate) und dann säurefrei ausgewaschen. Vgl. über die Herstellung von CO_2-, HCl- und H_2O-freiem Chlor auch H. DITZ (*Ztschr. angew. Chem.* 14, 6 [1901]). Zwecks Entfernung von Oxyden des Chlors wird das Gas durch ein mit Asbest beschicktes und auf Rotglut erhitztes Rohr geleitet, vgl. GOOCH und KREIDER (*Ztschr. anorgan. Chem.* 7, 17 [1894]); TREADWELL nnd CHRISTIE (*Ztschr. angew. Chem.* 18, 1931 [1905]). Durch Trocknen mittels $CaCl_2$ oder *konz.* H_2SO_4 kann das Wasser entfernt werden. Nach L. WÖHLER und STREICHER (*B.* 46, 1596 [1913]) enthält das aus natürlichem Braunstein gewonnene Chlor 0,2 *Vol.-%* Sauerstoff. Ein wirklich sauerstofffreies Chlor kann bei Verwendung von gefälltem Mangandioxydhydrat erhalten werden.

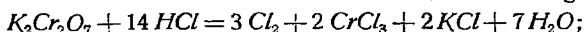
2. Aus Salzsäure und Chloraten. Diese Art der Chlordarstellung wurde schon von PÉBAL (1875) und SCHACHERL (1876) näher geprüft (bei Verwendung von $KClO_3$); von letzterem wurde auf die mögliche Verunreinigung durch ClO_2 hingewiesen. Es empfiehlt sich, die Chloratlösung allmählich zu der heißen *konz.* Salzsäure zufließen zu lassen. Von GOOCH und KREIDER (a. a. O.) wurde hierfür ein einfacher Entwicklungsapparat und ein Verfahren zur Befreiung des Gases von ClO_2 (vgl. o.) angegeben. An Stelle des $KClO_3$ wurde von C. GRAEBE (*B.* 34, 645 [1901]) das leichter lösliche $NaClO_3$ als Lösung von der *D* 1,4 empfohlen; das Gas ist durch etwa 5% ClO_2 verunreinigt, das beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr zersetzt wird. Über die Verunreinigung durch Oxyde des Chlors vgl. auch B. MERCK (*Pharmaz. Ztg.* 48, 894 [1903]). Auch E. DUFILHO (Bull. soc. pharm. Bordeaux 63, 41 [1925]; *Chem. Ztrlbl.* 1926, I, 2550) teilt Vorschriften für die gefahrlose Darstellung von Cl im Laboratorium aus $NaClO_3$ und HCl oder $NaClO_3$, $NaCl$ und H_2SO_4 mit.

Es sei hier bemerkt, daß, wie zuerst H. KLOPFSTOCK (*Chem.-Ztg.* 33, 21 [1909]) nachgewiesen hat und später von anderer Seite wiederholt bestätigt worden ist, elektrolytisch hergestelltes Chlorat durch Bromat verunreinigt ist. Nach durchgeführten Versuchen konnte auch im reinsten im Handel erhältlichen Kaliumchlorat Bromat nachgewiesen werden. Auch die untersuchten reinsten Proben von Natriumchlorat enthielten nachweisbare Mengen an Bromat, aber meistens bedeutend weniger als das Kaliumchlorat. Dementsprechend wird auch das aus Chloraten hergestellte Chlor durch geringe Mengen Brom verunreinigt sein (H. DITZ).

3. Aus Salzsäure und Chlorkalk. Diese Darstellungsart wurde zuerst von BOISSENOT (1849) empfohlen. CL. WINKLER (*B.* 20, 184 [1887]; 22, 1076 [1889]) machte den Vorschlag, festen Chlorkalk mit Gips gemischt in Würfelform zu bringen und mit diesen Würfeln und Salzsäure (1,124), die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt wird, einen KIPPschen Apparat zu beschicken. Der Zusatz von Gips ist nach J. THIELE (*A.* 253, 239 [1889]) für die Formung unnötig; man preßt den Chlorkalk in einem Holzrahmen durch eine Schraubenpresse stark zusammen. Diese Methode der Chlordarstellung wurde später auch von anderer Seite (B. MERCK) empfohlen; Apparate hierfür sind von H. KREIS u. a. vorgeschlagen. Da der Chlorkalk des Handels stets carbonathaltig ist, so ist das daraus erhaltene Chlor durch Kohlensäure verunreinigt (H. DITZ). Vgl. auch F. C. G. MÜLLER (Ztschr. phys. chem. Unterricht 15, 24 [1902]).

4. Aus Salzsäure und Kaliumpermanganat. Diese früher auch schon von anderer Seite angegebene Methode wurde von C. GRAEBE (*B.* 35, 43 [1902]) zur Darstellung bestimmter Mengen eines von ClO_2 und Sauerstoff freien Chlors empfohlen. Bei Verwendung von krystallisiertem $KMnO_4$ werden fast quantitative Ausbeuten erhalten. 10 *g* $KMnO_4$ und 60–65 cm^3 Salzsäure vom *spez. Gew.* 1,17 geben 11 *g* Cl. Nach LEWIS und WEDEKIND (*Ztschr. angew. Chem.* 22, 580 [1909]) ist das so erhaltene Chlor gemäß den Angaben von GRAEBE frei von Sauerstoff und Oxyden des Chlors. Dagegen fanden L. WÖHLER und S. STREICHER (*B.* 46, 1596 [1913]) in dem so aus wassergekühlter Salzsäure (1,16) hergestellten Chlor 0,2–0,5 *Vol.-%* Sauerstoff. Die Sauerstoffmenge wächst beträchtlich und ganz regelmäßig mit steigender Temperatur, so daß bei 30° bereits 1,2%, bei 60° schon 3,74% und bei 80° 13,37% Sauerstoff enthalten sind. Die Salzsäurekonzentration (zwischen 24 und 38%) ist dabei ohne Einfluß. Vgl. auch OHMANN (Ztschr. phys. chem. Unterricht 27, 167 [1914]; KÜMMEL und WORIG (*Ztschr. Elektrochem.* 15, 252 [1909]).

5. Aus Salzsäure und Alkalibichromaten. Die Reaktion erfolgt nach der Gleichung:



$$K_2Cr_2O_7 + 14\,HCl = 3\,Cl_2 + 2\,CrCl_3 + 2\,KCl + 7\,H_2O;$$

man erhält dabei vollkommen reines Chlor (ROSCOE, *A.* 95, 357 [1855]). Das mittels Natriumbichromats dargestellte Chlor enthält nach WÖHLER und STREICHER (a. a. O.) 0,1% Sauerstoff. Vgl. auch JAKOWKIN (*Ztschr. physikal. Chem.* 29, 619 [1899]).

6. Sonstige Bildungsweisen und Darstellungsmethoden. Über die Chlorbildung und -darstellung aus HCl und Luft vgl. die technische Darstellung S. 220. Nach HERM. THIELE (*Ztschr.*

angew. Chem. 22, 2472 [1909]) erfolgt die Bildung des Chlors aus HCl und Luft rascher im ultravioletten Licht. Über die Darstellung des Chlors auf elektrolytischem Wege vgl. bei technischer Darstellung und Chloralkali-Elektrolyse, S. 235. Auch beim Erhitzen gewisser Chloride, wie $AlCl_3$, $PbCl_2$, $PtCl_2$ im Stickstoff- bzw. Sauerstoffstrom entsteht Chlor.

Im Laboratorium verwendet man häufig das in Stahlflaschen in den Handel kommende flüssige Chlor und kann so in einfacher Weise (durch Einstellung des Reduzierventils) einen beliebig starken Strom von (meistens durch etwas Kohlensäure verunreinigtem) Chlor erhalten.

Technische Darstellung. Das Ausgangsmaterial für die technische Darstellung von Chlor bildete früher ausschließlich die in der ersten Phase des LEBLANC-Sodaprozesses (bei der Darstellung des Natriumsulfats) als Nebenprodukt erhaltene Salzsäure. Nach der allmählichen Verdrängung des LEBLANC-Prozesses durch das Ammoniaksodaverfahren war man bestrebt, das hierbei in den Ablaugen enthaltene Calciumchlorid oder auch das in den Mutterlaugen vorhandene Ammoniumchlorid unter Rückgewinnung des Ammoniaks für die Chlorerzeugung zu verwenden. Die relativ leichtere Zersetzbarkeit des Magnesiumchlorids, das in den Ablaugen der Staßfurter Kaliindustrie in ungeheuren Mengen zur Verfügung steht, und die Möglichkeit, das Calciumchlorid zunächst in Magnesiumchlorid umzuwandeln, führte zur Ausarbeitung von Verfahren, welche die Darstellung von Chlor (oder Salzsäure) aus diesen Abfallprodukten zum Gegenstande hatten. In neuerer Zeit sind schließlich die elektrolytischen Verfahren zur Darstellung von Chlor (ausgehend von den Chloriden, speziell den Alkalichloriden, vgl. Chloralkali-Elektrolyse, S. 235) zu immer größerer Bedeutung gelangt, so daß heute der weitaus größte Teil des Chlors auf diesem Wege erzeugt wird.

Da die elektrolytische Chlordarstellung mit der Gewinnung von Ätzalkalien verknüpft ist und für diese, nicht aber immer für die technischen Chlorprodukte (Chlorkalk, Chlorate, flüssiges Chlor) bei zunehmender Ausbreitung der elektrolytischen Verfahren eine genügende Absatzmöglichkeit gegeben ist, so ist zeitweilig eine Überproduktion von Chlor in Erscheinung getreten. Obwohl die dadurch hervorgerufenen Bestrebungen, neue Verwertungsmöglichkeiten für das elektrolytische Chlor zu finden (vgl. Verwendung, S. 231), unter anderm auch dazu geführt haben, dem Problem, aus Chlor Salzsäure herzustellen, näherzutreten, so ist trotzdem der umgekehrte Prozeß, die Gewinnung von Chlor aus Salzsäure (DEACON-Verfahren, vgl. dort), vor wenigen Jahren noch in einzelnen Betrieben durchgeführt worden und dürfte auch gegenwärtig noch nicht vollständig verdrängt sein.

Bei Verwendung von Salzsäure als Ausgangsprodukt für die Chlordarstellung kann die Überführung in Chlor entweder durch Oxydation der wässerigen Salzsäure durch gebundenen Sauerstoff (Braunstein, WELDON-Schlamm u. s. w.) erfolgen, oder es wird gasförmiger Chlorwasserstoff durch Luftsauerstoff bei Gegenwart gewisser Katalysatoren oxydiert (katalytische und pneumatische Verfahren[1]).

Technische Chlordarstellung aus Salzsäure und Braunstein.

Diese früher ausschließlich übliche Art der Chlorgewinnung hat für die Massenherstellung an technischen Chlorprodukten ihre Bedeutung verloren und kommt höchstens nur für Betriebe in Betracht, welche kleinere Mengen von Chlor für eigenen Gebrauch erzeugen und für welche die anderen Verfahren daher (schon wegen der großen Anlagekosten) unvorteilhaft erscheinen. Wurden die abfallenden Manganlaugen nach dem WELDON-Prozeß aufgearbeitet, so waren zur Deckung der unvermeidlichen Verluste nur geringe Mengen Braunstein erforderlich, weshalb der Braunstein als Rohmaterial für die Chlorindustrie schon lange Zeit nur von sehr geringer Bedeutung ist.

Der Wert der einzelnen Braunsteinsorten für die Chlordarstellung hängt hauptsächlich von dem Gehalt an „disponiblem Sauerstoff" (dem Superoxydsauerstoff) ab. Doch kommen auch die sonstigen Bestandteile für seine Bewertung in Betracht. So ist ein zu großer Gehalt an MnO sowie an Fe_2O_3 bzw. Fe_3O_4 unerwünscht, da diese Salzsäure zur Lösung verbrauchen, ohne zur Chlorbildung bei-

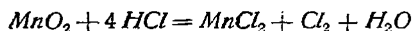
[1] Im nachstehenden wird im wesentlichen den Angaben von G. LUNGE (Handbuch der Sodaindustrie 3, Braunschweig [1909]) gefolgt.

zutragen. Eisenoxydul wirkt außerdem noch durch einen Verbrauch an Chlor für seine Oxydation schädlich, Schwerspat und Kieselsäure dadurch, daß sie die Zersetzung durch Salzsäure erschweren. Besonders nachteilig ist ein höherer Gehalt an Erdalkalicarbonaten, welche einerseits Salzsäure verbrauchen, andererseits das Chlor durch Kohlensäure verunreinigen, die für die Darstellung des Chlorkalks (vgl. dort) von schädlichem Einfluß ist. Unter sonst gleichen Verhältnissen sind die weichen Braunsteinsorten besser als die harten, weil sie sich leichter mit Salzsäure aufschließen, also einen geringeren Überschuß an HCl benötigen.

Bei der Wertbestimmung des Braunsteins wird (außer der Feuchtigkeit) der Gehalt an „disponiblem Sauerstoff" (MnO_2) bestimmt, von den Verunreinigungen meistens nur die Kohlensäure; außerdem ermittelt man häufig die zum Aufschließen des Braunsteins erforderliche Salzsäuremenge. Näheres darüber vgl. *Lunge-Berl* **1**, 970 [1921]. S. auch LUNGE (Handbuch der Sodaindustrie **3**. 288 ff. [1909]).

Bei Verwendung der Salzsäure zur Chlordarstellung (im allgemeinen) kommt sowohl ihre Konzentration als auch ihr Reinheitsgrad in Betracht. Von ihren Verunreinigungen (H_2SO_4, As, Fe) ist hauptsächlich die Schwefelsäure bei manchen Chlordarstellungsverfahren (WELDON- und DEACON-Verfahren, s. d.) von schädlichem Einfluß. Bei der Chlorerzeugung mit Verwendung von Braunstein ist der Schwefelsäuregehalt der Salzsäure (selbst 2–3%) ohne Bedeutung.

Bei der Einwirkung von Salzsäure auf Braunstein würden, wenn der Prozeß bei Annahme von reinem MnO_2 gemäß der Gleichung:



$$MnO_2 + 4\,HCl = MnCl_2 + Cl_2 + H_2O$$

verlaufen würde, 50% der Salzsäure in Chlor übergeführt werden. In der Praxis kommt man tatsächlich bei guter Ausführung des Prozesses höchstens zu einer Ausnutzung von 30–33% des Chlors der Salzsäure. Über den Chemismus des Prozesses und die intermediäre Bildung eines höheren Manganchlorides vgl. die S. 210 gemachten Angaben.

Für die Chlorentwicklung hat man ursprünglich nicht Salzsäure, sondern ein Gemisch von Kochsalz und Schwefelsäure auf Braunstein zur Einwirkung gebracht. Die Zersetzung wurde in einer blasenförmigen Retorte aus Blei durchgeführt. Diese bleiernen Chlorentwickler wurden einige Jahrzehnte hindurch angewendet. Im Jahre 1839 machte GAMBLE den Vorschlag, Steinzeuggefäße zu verwenden. Den ersten Vorschlag, Braunstein direkt durch (gasförmigen) Chlorwasserstoff zu zersetzen, machte im Jahre 1836 MAUGHAM; diese Darstellungsart (und die auch von anderer Seite hierfür vorgeschlagenen Apparate) hatten keinen Erfolg, und man ging dazu über, die wässerige Salzsäure für die Chlorerzeugung zu verwenden.

Die Apparate zur Chlorentwicklung wurden aus Sandstein, Steinzeug oder Schamotte hergestellt und sind in verschiedener Weise eingerichtet. Im folgenden sei ein in England seit langer Zeit in Verwendung stehender Chlorentwickler nach der von LUNGE (Handbuch der Sodaindustrie **3**, 305 ff.) angegebenen Beschreibung kurz besprochen (Abb. 52).

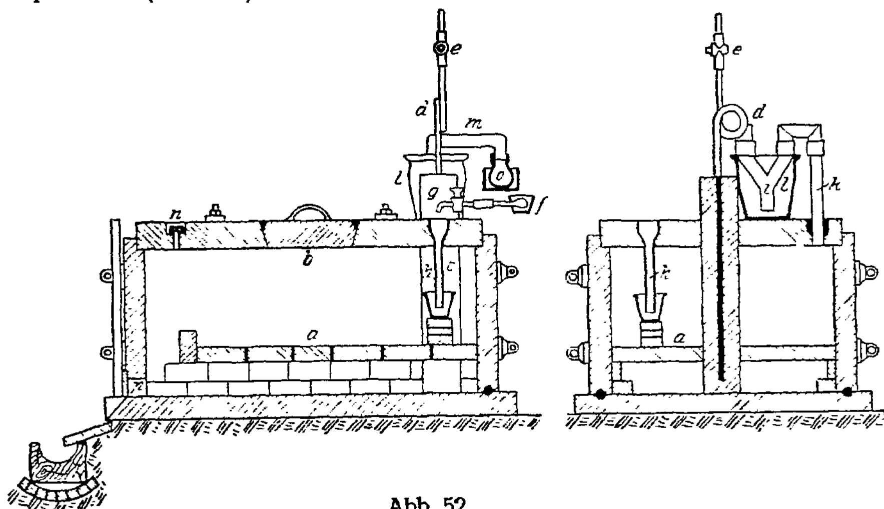


Abb. 52.
Chlorentwicklungsapparat nach LUNGE.

Die Tröge wurden in England meist aus zuvor in Teer gekochten Platten *b* aus Sandstein hergestellt; ihre Verbindung erfolgt entweder durch Kautschukschnüre oder mit Nut und Feder unter Verwendung eines Teer-Ton-Kittes. Zur Aufnahme des Braunsteins dient ein Rost *a* aus Sandstein, der aus einzelnen aneinanderliegenden Schwellen so angeordnet ist, daß durch die Zwischenräume die Säure noch hindurchtreten kann. An einer Stelle ist der Rost durchbrochen, um ein 4eckiges Rohr *c* aus Stein oder Steinzeug durchzulassen. Dieses steht oben mit einem Bleirohr *d* in Verbindung, das oberhalb des Hahnes *e* in ein eisernes Rohr übergeht, welches an die Dampfleitung angeschlossen ist.

Die Salzsäure fließt aus dem Hauptrohr *f* vermittels eines Tonhahns *g* durch ein Tonrohr *h*, das in einem irdenen Topfe so steht, daß ein hydraulischer Säureverschluß gebildet wird und kein Chlor austreten kann, ein. Das entwickelte Chlorgas entweicht durch ein in die Decke mündendes Tonrohr *k*, das sich in ein Y-förmiges, unten offenes, in einen irdenen Topf *l* eingestelltes Rohr fortsetzt, dessen zweiter Schenkel mit dem Hauptrohr *o* in Verbindung steht. Durch Eingießen von Wasser in den Topf bis über die Vereinigungsstelle *i* der Schenkel kann man den Entwickler (zwecks Reinigung und Neubeschickung) von der Hauptleitung abschließen und durch teilweises Ablassen wieder einschalten. Schließlich ist noch eine mit einem Pfropf verschließbare Bodenöffnung *p* zum Ablassen der Manganlaugen vorhanden. Alle Teile der Chlorentwickler müssen mit einem öfter zu erneuernden Teeranstrich versehen sein. Kleinere Chlorentwickler werden in verschiedener Ausführung aus Schamotte oder Steinzeug hergestellt.

Die Arbeit mit den großen Sandsteinapparaten wird wie folgt durchgeführt: Man beschickt den Apparat mit 300–500 *kg* kleinstückigem Braunstein, legt den Mannlochdeckel auf und verschmiert die Fugen mit fettem Tonbrei, der immer feucht gehalten wird. Die möglichst *konz.* Salzsäure läßt man allmählich zulaufen, bis der Trog zu $^3/_4$ gefüllt ist. Die Chlorentwicklung geht anfangs ohne Erwärmung vor sich; nach 8–12^h läßt man etwa jede Stunde 10′ lang Dampf eintreten. Dies muß vorsichtig erfolgen, damit kein Chlor aus den Wasserverschlüssen des Apparats (oder aus Fugen) austritt und damit das entwickelte Chlor nicht zuviel Wasser und Chlorwasserstoff mitreißt, was für den Chlorkalkbetrieb schädlich wäre. Die Temperatur im Entwickler soll 90° nicht übersteigen. Nach 24–48^h wird die Manganlauge abgelassen, der Apparat nun gereinigt und neu beschickt.

Die Leitungsröhren für das Chlorgas bestehen aus Blei oder aus Ton, wobei die Fugen mit Ölkitt verschmiert werden. Die Röhren müssen entsprechend lang sein, damit das Gas sich darin abkühlen, mitgerissenes Wasser und Salzsäure sich verdichten können. Bei zu weitgehender Abkühlung kann sich dabei Chlorhydrat abscheiden und die Rohre verlegen; in kalten Gegenden werden daher die Rohrleitungen durch eine Bedachung geschützt.

Die bei der Chlorgewinnung aus Braunstein und Salzsäure abfallenden Manganlaugen enthalten neben $MnCl_2$ 6 oder mehr Prozent freien HCl, etwas freies Chlor und entsprechende Mengen der Verunreinigungen des Braunsteins (meist) in Form der Chloride. Diese sauren Laugen bildeten für die Chlorfabriken ein sehr lästiges Abfallprodukt, da sie beim Ablassen aus den Entwicklern einen erstickenden, auch die Umgebung der Fabriken belästigenden Geruch entwickelten und beim Einleiten in die Gewässer dort alles organische Leben töteten, die Fundamente von Gebäuden und Brücken zerstörten u. s. w. und so beträchtliche Schäden verursachten.

Man war daher bestrebt, die Manganlaugen unschädlich zu machen bzw. irgendwie zu verwerten, wie z. B. bei der Schwefelgewinnung aus LEBLANC-Sodarückständen, nach dem Vorschlage von HOFMANN u. a. zur Darstellung von $MnCl_2$ oder sonstigen Manganverbindungen, die wieder zu bestimmten Zwecken, z. B. zur Reinigung des Leuchtgases, für die Eisen- und Stahlindustrie, in der Glasfabrikation u. a. m. verwendet werden sollten.

Als dann mit der Zunahme der Chlorproduktion und dem erhöhten Verbrauch an Braunstein der Preis für diesen bedeutend anstieg, waren die Bestrebungen immer mehr darauf gerichtet, das in den Laugen enthaltene Mangan in einer solchen Form zur Abscheidung zu bringen, zu regenerieren, daß es für den Chlorbetrieb selbst (an Stelle von Braunstein) wieder nutzbar gemacht werden könnte. Als diese jahrzehntelangen Bemühungen schließlich zu einem Erfolge führten, traten alle anderen Verwertungsmöglichkeiten zurück und hatten gegenüber der „Regenerierung des Mangansuperoxyds" nur eine sehr geringe Bedeutung.

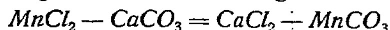
Regenerierung des Mangandioxyds.

Der erste diesbezügliche Vorschlag wurde von GOSSAGE (*E. P.* 7416) im Jahre 1837 gemacht, wobei im Prinzip schon jener Weg eingeschlagen wurde, der fast 30 Jahre später zur Lösung der Frage führte.

Nach GOSSAGE soll das *Mn* aus den Laugen mit Kalkmilch gefällt und nach Entfernung der Calciumchloridlösung auf den Rückstand Luft zur Einwirkung gebracht werden. Nach BINKS und MACQUEEN (*E. P.* 1240 [1860]; *Jahrber. Chem.* 1862, 659) wird Luft durch Wasser, in dem mit Kalk gefälltes Manganhydroxydul suspendiert ist, geleitet, u. zw. soll die Luft zweckmäßig auf 200–300° erhitzt werden. Die Oxydation des Oxyduls erfolgt hierbei aber sehr langsam und nur bis zum Mn_2O_3. Verschiedene andere Vorschläge waren für die Entwicklung der Frage ohne Bedeutung.

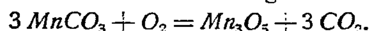
Von größerem Interesse war dagegen das von DUNLOP (*E. P.* 1243 und 2637 [1855]) vorgeschlagene Verfahren, welches längere Zeit hindurch in der TENNANTschen Fabrik bei Glasgow praktisch ausgeführt wurde, vielleicht auch in einer zweiten Fabrik (in Thann) kurze Zeit versucht worden ist. Vgl. LUNGE (a. a. O., S. 330 ff.).

Die sauren Manganlaugen wurden bei diesem Verfahren in Rührapparaten mit gemahlener Kreide neutralisiert, wobei das vorhandene Eisen als Hydroxyd, aber kein Mangan ausgefällt wird. Die neutralisierten, geklärten Laugen wurden in mit Rührwerk versehenen, großen, liegenden zylindrischen Kesseln mit der dem vorhandenen Mangan entsprechenden Menge gepulverter Kreide versetzt und Dampf eingelassen, bis der Druck auf 2–2,5 *Atm.* angestiegen war. Unter diesen Umständen war in etwa 24[h] das gesamte Mangan nach der Gleichung:



$$MnCl_2 + CaCO_3 = CaCl_2 + MnCO_3$$

zur Ausfällung gebracht. Der weiße Niederschlag wurde in einem aus 4 übereinanderliegenden Etagen bestehenden Ofen, der durch Außenerhitzung auf 315° gebracht wurde, im Luftstrom erhitzt, wobei das $MnCO_3$ allmählich zersetzt wurde nach der Gleichung:



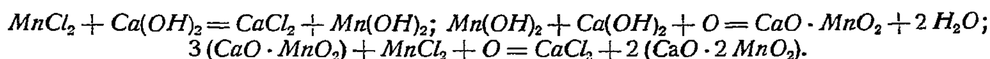
$$3\,MnCO_3 + O_2 = Mn_3O_5 + 3\,CO_2.$$

Die wahrscheinlich von FORCHHAMMER zuerst beobachtete Reaktion wurde von REISSIG (*A.* **103**, 27 [1857]) näher untersucht. Bei der günstigsten Temperatur von 300° soll sich ein Produkt mit 73% MnO_2 von der Formel $MnO \cdot 2\,MnO_2$ bilden. – Das erhaltene Produkt sollte wie Braunstein zur Chlorfabrikation verwendet werden. Die geringe Verbreitung des Verfahrens war auf die großen Anlagekosten und auf den relativ hohen Brennstoffaufwand zurückzuführen.

WELDON-Verfahren. Das Verdienst, die Frage der Regenerierung des Mangansuperoxyds aus den Manganlaugen vollständig gelöst zu haben, gebührt WALTER WELDON, der (ursprünglich Journalist) im Jahre 1866 das erste Patent auf sein Verfahren nahm und bei der weiteren Ausarbeitung desselben in der GAMBLEschen Fabrik in St. Helens von BRAMWELL unterstützt wurde.

Das WELDON-Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß man das aus den Manganlaugen durch Kalkhydrat gefällte, in der $CaCl_2$-Lösung suspendierte Manganhydroxydul bei Gegenwart eines Überschusses von Kalkhydrat durch Luftsauerstoff bei mäßig erhöhter Temperatur oxydiert. Der Unterschied gegenüber dem Vorschlage von BINKS und MACQUEEN liegt nicht nur darin, daß es gelingt, das Mangan (statt bis zu Mn_2O_3) größtenteils bis zum Mangansuperoxyd zu oxydieren, sondern man erzielt diese weitgehende Oxydation in weniger als $^1/_{20}$ der Zeit, die bei dem erwähnten Vorschlage für die Oxydation bis zu Mn_2O_3 nötig erscheint. Diese bedeutende Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, kombiniert mit dem günstigen Oxydationseffekt, beide bedingt durch die Anwendung eines Kalküberschusses, bilden den großen Fortschritt des Verfahrens von WELDON gegenüber allen seinen Vorläufern.

Die bei Gegenwart des Kalküberschusses stattfindende Oxydation führt zunächst zur Bildung eines Calciummonomanganits; dieses geht dann im weiteren Verlaufe des Prozesses zum größten Teil in ein Calciumdimanganit über. Der Gesamtverlauf des Prozesses kann durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt werden:



$$MnCl_2 + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + Mn(OH)_2;\; Mn(OH)_2 + Ca(OH)_2 + O = CaO \cdot MnO_2 + 2\,H_2O;$$
$$3\,(CaO \cdot MnO_2) + MnCl_2 + O = CaCl_2 + 2\,(CaO \cdot 2\,MnO_2).$$

Das Oxydationsprodukt bildet einen in Wasser unlöslichen Schlamm von braunschwarzer Farbe, den sog. WELDON-Schlamm, der in den Chlorbetrieb zurückgeht und in den Entwicklern durch Zersetzung mit Salzsäure Chlor liefert (vgl. S. 218).

Die Durchführung des WELDON-Verfahrens erfolgt in der Technik nach der von LUNGE (Sodaindustrie **3**, 332 ff. [1899]) angegebenen Beschreibung in folgender Weise:

Die Manganlaugen müssen vor Durchführung des Oxydationsprozesses einer Vorbehandlung unterzogen werden, die den Zweck hat, die freie Säure zu neutralisieren und gleichzeitig das gelöste Eisen und Aluminium zur Abscheidung zu bringen. Dies geschah ursprünglich durch Zusatz von kohlensaurem Kalk in Form von feingemahlener Kreide oder Kalkstein. Dabei entwickelt sich Kohlensäure, welche einen Teil des in den Laugen enthaltenen Chlors mitführt, weshalb der sog. Neutralisationsbrunnen oder Sumpf (*F* in Abb. 53), in dem die Operation vorgenommen wird, bedeckt gehalten und durch ein Tonrohr *a* mit einem Schornstein in Verbindung gebracht werden mußte. Der Sumpf ist aus großen Steinplatten oder feuerfesten Ziegeln erbaut, ist stets im Boden versenkt, außen mit festgeschlagenem Lehmbrei umgeben, um das Austreten von Flüssigkeit möglichst zu verhindern.

Die neutralisierten trüben Manganlaugen werden nun mittels der Pumpe *G* in hochgestellte Klärbassins gepumpt, wo sich der Schlamm möglichst vollständig abscheiden soll, bevor die Laugen in den eigentlichen Oxydationsturm eintreten. Die Klärgefäße (*H* in Abb. 53) sind aus gußeisernen Platten oder aus Kesselblech hergestellt. Ein in passender Höhe angebrachtes, drehbares Rohr gestattet, die klare Flüssigkeit in den Oxydationsturm abzulassen.

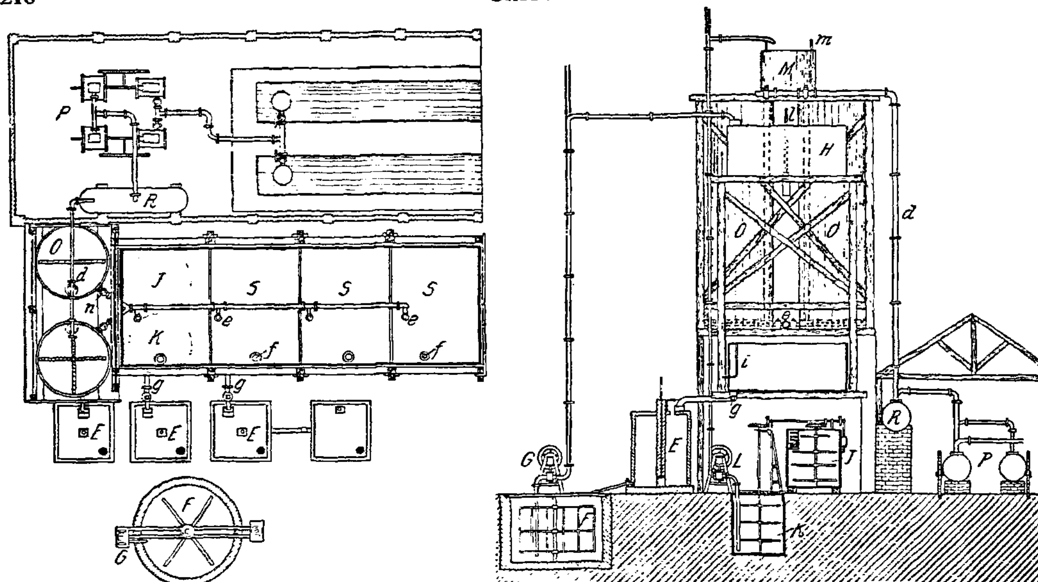


Abb. 53. WELDONsches Regenerierungsverfahren für Mangansuperoxyd.
E Chlorentwickler; *F* Neutralisierungssumpf; *G* Pumpe zum Befördern der Manganlauge nach *H*. *H* Klärgefäß; *O* Oxydationsturm; *l* Griffstange zum Entleeren des abgesetzten Schlammes; *J*, *K* Gefäße zur Herstellung von Kalkmilch; *L* Kalkmilchpumpe; *M* Kalkmilchreservoir; *m*, *m* Ventile zum Entleeren der Kalkmilch auf die Türme *O*; *d* Gebläseluftrohr; *R* Windkessel; *P* Gebläsemaschine; *S* Mangansuperoxydschlammbassins; *i* Ablaßrohr für $CaCl_2$-Lauge; *f*, *n* Ablaßrohre für Superoxydschlamm; *e*, *g* Superoxydschlammleitungen.

Enthält die zur Chlordarstellung verwendete Salzsäure größere Mengen Schwefelsäure, so ist der Gehalt an $CaSO_4$ sehr bedeutend, so daß das Volumen des Schlammes und damit der Manganverlust vergrößert wird. Ein größerer Schwefelsäuregehalt der für die Chlorentwicklung aus WELDON-Schlamm verwendeten Salzsäure ist daher schädlich, und es sind auch verschiedene Vorschläge für die Entfernung der Schwefelsäure gemacht worden.

WELDON selbst hat später (1869) vorgeschlagen, die Neutralisation der sauren Laugen statt mit Calciumcarbonat mit dem WELDON-Schlamm selbst durchzuführen. Man erspart dabei das Carbonat und vermeidet das Austreten von chlorhaltigen Gasen und damit die Geruchsbelästigung durch den Neutralisationsbrunnen. Bei H_2SO_4-haltiger Salzsäure muß man aber doch in bestimmten Zeiträumen statt WELDON-Schlamm zur Neutralisation Calciumcarbonat (zur Entfernung der Schwefelsäure) verwenden.

Der eigentliche Regenerationsprozeß findet in den sog. Oxydationstürmen *O* statt. Das sind Zylinder aus 9—10 *mm* dickem Eisenblech, oben offen, mit einem flachen Boden versehen, die durch ein Balkengerüst vor (infolge der Lufteinpressung möglichen) seitlichen Bewegungen geschützt werden. Die Türme, die bis zu 10 *m* Höhe besitzen, haben jeder ein 50 *mm* weites Dampfrohr, welches (ebenso wie das zum Einblasen der Luft dienende Rohr *d*) über den oberen Rand des Turmes bis zu seinem Boden geht.

Das Luftzuführungsrohr (von dem Windkessel *R* herkommend) verzweigt sich am Boden des Turmes horizontal; die einzelnen Zweige sind an den Enden verschlossen und haben schiefgebohrte Löcher, so daß ein Verstopfen durch herabfallenden Schlamm vermieden wird. Die Hauptkosten des Verfahrens liegen in der Erzeugung des Luftstroms, der von Gebläsemaschinen *P* verschiedener Konstruktion geliefert wird. Auf je 1 *t* des herzustellenden Chlorkalks kann man etwa 8000—9000 m^3 Luft rechnen.

Der für die Durchführung des Verfahrens erforderliche Kalk wird in der üblichen Weise durch Brennen von Kalkstein dargestellt und mit Wasser abgelöscht. Der verwendete Kalkstein soll möglichst rein sein und wenig Kieselsäure enthalten, damit der gebrannte Kalk sich gut ablöscht und keine gröberen Stücke mit der Kalkmilch in den Turm gelangen. Auch soll der Kalk möglichst frei von Magnesiumverbindungen sein, da die Magnesia als solche sich dem ausfallenden Manganschlamm beimengt, bei der Chlorentwicklung in $MgCl_2$ übergeht und mit der Manganlauge wieder in den Turm gelangt, wodurch sich die aus dem Kalk immer hinzukommende Magnesia im WELDON-Schlamm immer mehr anreichern würde. Der Kalk soll ferner nicht zu stark gebrannt werden, da er sonst zu

dicht wird, soll aber auch nicht zu schwach gebrannt werden, weil in diesem Fall der Carbonatgehalt zu hoch wäre. Das Carbonat mengt sich natürlich dem Manganschlamm bei, verbraucht bei der Chlorentwicklung Salzsäure, wobei gleichzeitig das Chlor durch CO_2 verunreinigt wird, was für die Darstellung von Chlorkalk (vgl. S. 213) schädlich ist. Zur Bereitung der Kalkmilch können z. B. zwei mit Rührwerk versehene eiserne Zylinder (*J*, *K* in Abb. 53) dienen.

Die erhaltene Kalkmilch wird in ein hochgestelltes Reservoir *M* gebracht, das mit einer Graduierung versehen ist, so daß man die für den Prozeß zu verwendende Menge an Kalkmilch abmessen und mit Berücksichtigung ihrer Dichte das Gewicht des zugesetzten Kalkes berechnen kann.

Der Oxydationsturm wird zunächst mit der neutralisierten und geklärten Manganlauge bis zur Hälfte gefüllt und nun die für die Durchführung der ersten Phase des Prozesses (Ausfällung von $Mn[OH]_2$) erforderliche Kalkmilch allmählich zulaufen gelassen. Vorher wird die Manganlauge durch Einblasen von Dampf auf etwa 55° erwärmt, wobei noch etwas Luft zugeführt wird, um die Flüssigkeit durchzurühren.

Während dieser ersten Periode werden wiederholt Proben von Flüssigkeit aus dem Turm gezogen, um das Fortschreiten der Ausfällung des $Mn(OH)_2$ zu beobachten. Ist sämtliches Mangan ausgefällt, so ist die erste Periode des Prozesses beendigt.

Zwecks Durchführung der zweiten Phase des Prozesses läßt man nun wieder Kalkmilch zufließen, u. zw. etwa $^1/_4$—$^1/_3$ jener Menge, die für die Durchführung der ersten Reaktion verbraucht worden ist.

Nach Zusatz der Kalkmilch läßt man die Luft in kräftigem Strome eintreten. Es erfolgt die Bildung von $CaO \cdot MnO_2$, die Flüssigkeit wird immer dunkler und schließlich dunkelbraunschwarz. Während dieser zweiten Periode des Prozesses werden wieder Proben gezogen und in diesen der Gehalt an MnO_2 ermittelt. Nimmt er nicht mehr zu, so beginnt die dritte Periode.

In dieser läßt man in den Turm neuerdings Manganlauge zufließen und bezeichnet dies als den Zusatz der Beendigungslauge (final liquor). Man bezweckt damit, das Calciummonomanganit soweit als möglich durch die 3. Reaktion in Dimanganit überzuführen, also die Menge an vorhandenem freien Kalk und damit auch die sog. „Basis" des WELDON-Schlammes (vgl. später) herabzudrücken.

Der Zusatz der Manganlauge erfolgt partienweise; nach jedem Zusatz wird Luft durchgeblasen und von Zeit zu Zeit geprüft, ob das $MnCl_2$ noch vollständig verbraucht wird. Ist der Prozeß schließlich beendigt, so läßt man die Flüssigkeit aus dem Turm in ein Bassin *S* ablaufen, dort den Schlamm absetzen und durch ein drehbares Knierohr *i* die darüberstehende Flüssigkeit abfließen; der Schlamm geht dann in die Chlorentwickler *E*; die klare Lösung enthält große Mengen von dem in der ersten und dritten Periode entstandenen Chlorcalcium, welches meistens unverwertet abläuft.

Bei normalem Verlauf des Prozesses enthält der entstehende Schlamm auf 100 Tl. *Mn* bis 80 Tl. als MnO_2 und 20 Tl. als MnO. Neben $CaO \cdot MnO_2$ und $CaO \cdot 2\,MnO_2$ als Hauptbestandteilen sind vorhanden $MnO \cdot MnO_2$, ferner MgO und $CaCO_3$. Die Menge der vorhandenen Monoxyde, also CaO, MnO, MgO (dazu gehört auch das in Form von $CaCO_3$ vorhandene CaO), bezogen auf 1 *Mol.* MnO_2, bezeichnet man als Basis des WELDON-Schlammes. Bei idealem Verlauf des Prozesses würde der Schlamm nur aus $CaO \cdot 2\,MnO_2$ bestehen; das Verhältnis der Monoxyde zu MnO_2 wäre dann wie 1 : 2, die Basis daher 0,5. Diese Basis wird naturgemäß nie erreicht, da eben neben dem Dimanganit auch Calciummonomanganit sowie Manganomanganit, Magnesia und $CaCO_3$ vorhanden sind. Im günstigsten Fall erzielt man eine Basis von 0,6, doch ist auch noch 0,7 als Basis angängig; ist sie höher als 0,7, dann ist der Verlauf des Prozesses als schlecht zu bezeichnen.

Mitunter verläuft der Oxydationsprozeß abnormal, indem Erscheinungen auftreten, die man als „rote Chargen" und „steife Chargen" bezeichnet.

Bei der „roten Charge" wird der Turminhalt nicht dunkelbraunschwarz, sondern gelbbraun bis braunrot, und der abgesetzte Schlamm enthält das Mangan als Mn_3O_4 ($= MnO_2 \cdot 2\,MnO$), also in 100 Tl. *Mn* nur 33 Tl. als MnO_2, den Rest als MnO. Bei Verwendung dieses Schlammes zur Chlordarstellung wäre die Ausnutzung der Salzsäure sehr ungünstig. Die Erscheinung soll dann eintreten, wenn man vor dem Zusatz genügender Kalkmengen zuviel Luft einbläst.

Beim Eintritt der sog. „steifen Charge" wird der Inhalt des Turmes dick und schließlich breiig, so daß die Gebläseluft immer schwieriger und schließlich gar nicht mehr durchtreten kann. Auch in diesem Fall ist das Ergebnis in bezug auf Superoxydbildung ungünstig. Der Eintritt der steifen Charge kann verschiedene Ursachen haben. So kann 1. die Temperatur im Innern des Turmes zu hoch sein; sie soll nie 65° übersteigen; gewöhnlich ist 55° ausreichend, da infolge des Oxydationsprozesses und trotz der Abkühlung durch die Gebläseluft die Temperatur noch um einige Grade ansteigt. 2. Es kann ferner in der zweiten Periode des Prozesses zuviel Kalkmilch in den Turm ein-

gelaufen sein. Der Kalkzusatz soll daher nur langsam und absatzweise erfolgen. 3. Als dritte Ursache für das Auftreten der steifen Charge wird ein Mangel an Chlorcalcium angesehen. Auf die wichtige Rolle, welche das $CaCl_2$ bei dem Prozeß spielt, hatte schon WELDON hingewiesen. Um die Oxydation richtig durchzuführen, sollen in der Manganlauge auf 1 *Mol.* $MnCl_2$ 2–2,5 *Mol.* $CaCl_2$ gelöst sein. Werden Manganlaugen aus natürlichem Braunstein regeneriert, so enthalten diese meist zu wenig $CaCl_2$, so daß man dieses in entsprechender Menge zusetzen muß. Die Angabe von POST (*B.* **12**, 1454, 1539 [1879]; **14**, 2061 [1881]; *Dinglers polytechn. Journ.* **236**, 225 [1880]; **239**, 74 [1881]), daß die verkittende Substanz aus Calciumoxychlorid bestehe, wurde sowohl von WIERNIK als auch von LUNGE und ZAHORSKI (*Ztschr. angew. Chem.* **5**, 621 [1892]) als unrichtig erkannt. Letztere hatten auch festgestellt, daß die Oxydation am günstigsten verläuft, wenn für jedes *Mn* 3 *Mol.* $CaCl_2$ vorhanden sind.

Ist im Betrieb eine steife Charge eingetreten, so kann man dem manchmal noch etwas abhelfen, indem man in den Turm rasch Manganlauge zulaufen und das Gebläse so kräftig wie möglich arbeiten läßt, so daß dadurch der Turminhalt wieder flüssig wird. Manchmal wird aber auch durch diese Mittel der Turminhalt nicht mehr flüssig; das Gebläse muß dann eingestellt und die steife Masse aus dem Turm mit Spaten ausgestochen werden.

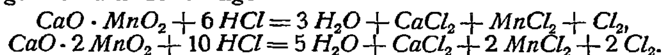
Häufiger als steife Chargen kommt es vor, daß während des Betriebes ein Überschäumen des Oxydationsturmes erfolgt. Dies tritt besonders bei nicht ausreichend geklärten Laugen ein und läßt sich meist durch kräftige Gebläsearbeit abstellen.

Die Chlorentwickler für WELDON-Schlamm sind stets aus Steinplatten zusammengesetzt und von viel größeren Dimensionen, namentlich weit höher, als die für Braunstein bestimmten Entwickler; sie besitzen ferner zum Unterschied von diesen keinen Rost. Für große Betriebe eignet sich am besten die achteckige Form des Entwicklers.

Die Bodenplatten der Entwickler werden aus 2 oder 4 Stücken mit entsprechenden Falzen zusammengesetzt. Darauf erhebt sich der achteckige, durch 2 Stockwerke gehende Trog, dessen einzelne Platten z. B. durch Gummibänder mit seitlichen Wülsten gedichtet werden.

Der Entwickler wird zunächst 60–70 *cm* hoch mit Salzsäure beschickt; dann läßt man Manganschlamm in solcher Menge eintreten, daß die schon in der Kälte eintretende Chlorentwicklung (der Schlamm wird von der Säure leichter als gepulverter Braunstein angegriffen) nicht zu heftig wird. Läßt die Chlorentwicklung nach, so führt man zwecks Beschleunigung des Prozesses Dampf ein. Die zunächst dunkel gefärbte Flüssigkeit wird allmählich heller. Ist sie schließlich hellgelb geworden, so läßt man noch eine entsprechende Menge Schlamm einfließen, um die noch vorhandene Salzsäure möglichst vollständig auszunutzen. Dies kann hier weit vollständiger als bei natürlichem Braunstein erfolgen. Ist die Chlorentwicklung beendigt, so läßt man die Manganlaugen in den Neutralisationsbrunnen eintreten, worauf nun wieder der Regenerierungsprozeß, also die Rückführung des Mangans in den Kreislauf, beginnt.

Die Zersetzung der Hauptbestandteile des WELDON-Schlammes (des Calciummono- bzw. -dimanganits) erfolgt nach den Gleichungen:



$$CaO \cdot MnO_2 + 6\,HCl = 3\,H_2O + CaCl_2 + MnCl_2 + Cl_2,$$
$$CaO \cdot 2\,MnO_2 + 10\,HCl = 5\,H_2O + CaCl_2 + 2\,MnCl_2 + 2\,Cl_2.$$

Vorteile des WELDON-Verfahrens gegenüber dem Braunsteinverfahren. Der Zweck und damit der Hauptvorteil des WELDON-Verfahrens bestand darin, daß das Mangan immer wieder in den Prozeß zurückgeführt wird. Dabei treten natürlich geringe Verluste an Mangan ein, so daß man nach einiger Zeit etwas frischen (natürlichen) Braunstein in den Betrieb einführen muß, um diese Verluste zu decken. Gewöhnlich wird dieser Braunstein in einem besonderen, kleineren Chlorentwickler zersetzt; seine Menge beträgt etwa 2,5%, bei sorgfältiger Arbeit auch nur 1,5%.

Die Ausnutzung der Salzsäure bzw. der Salzsäureverbrauch bei bestimmter Produktion an Chlor oder Chlorkalk ist bei Verwendung von WELDON-Schlamm etwas günstiger als bei der von Braunstein. Wie dort (vgl. S. 213) angegeben, erzielt man bei der Chlordarstellung aus Braunstein im günstigsten Fall eine Umsetzung von 30–33% des angewendeten *HCl* in Chlor. Obwohl beim WELDON-Schlamm die Hauptursachen für die schlechten Ausbeuten (Verunreinigungen und ungünstige physikalische Beschaffenheit des Braunsteins) in Wegfall kommen, so ist trotzdem auch beim WELDON-Verfahren die Ausnutzung der Salzsäure sehr schlecht und beträgt nur ungefähr 35%. Nach den beiden oben angegebenen Gleichungen für die Zersetzung der Calciummanganite durch Salzsäure würden beim Monomanganit $^2/_6$, beim Dimanganit $^2/_5$ der Salzsäure in Chlor umgewandelt werden. Also selbst in dem praktisch nicht erreichbaren Fall, daß der Schlamm ausschließlich aus Dimanganit bestehen würde, die Basis demnach 0,5 wäre, könnten nur 40% der Salzsäure ausgenutzt werden. Da die Basis aber immer höher ist (vgl. früher) und eine gewisse Menge freier Salzsäure in den Manganlaugen verbleibt, so verringert sich die Ausnutzung auf etwa 35%. Der Vorteil gegenüber dem Braunsteinverfahren ist demnach hinsichtlich der Chlorausnutzung sehr gering. Der Hauptzweck des Verfahrens bestand aber auch nicht darin, sondern in der Regenerierung des teuren Braunsteins.

Nach dem Gesagten gehen beim WELDON-Verfahren über 60% der Salzsäure in $CaCl_2$ über und als solches mit den Ablaugen zum größten Teil verloren.

Ein Vorteil des WELDON-Prozesses liegt auch darin, daß man für die gleiche Chlorproduktion weniger Chlorentwickler benötigt, weil die Zersetzung rascher verläuft, indem ein Apparat etwa das Dreifache wie bei Verwendung von Braunstein leistet.

Theorie des WELDON-Prozesses. Die im Oxydationsturm stattfindenden Vorgänge können, insoweit der Anfangs- und Endzustand der reagierenden Stoffe in Betracht kommt, durch die schon früher angegebenen, die 3 Perioden des Prozesses und die Bildung der Calciummanganite charakterisierenden Reaktionsgleichungen zum Ausdruck gebracht werden. Daß der Oxydationsprozeß bei Gegenwart des Kalküberschusses bis zum MnO_2 (in Form der Calciummanganite) führt, könnte damit erklärt werden, daß die manganige Säure bzw. das Mangansuperoxydhydrat ($MnO_2 \cdot H_2O$) eine größere Tendenz hat, sich mit der starken Base (CaO) zu verbinden, so daß die Tendenz zur Bildung des Manganomanganits, $MnO_2 \cdot 2\,MnO = Mn_3O_4$, dadurch zurückgedrängt wird. Ob tatsächlich wohldefinierte Verbindungen oder Adsorptionsverbindungen vorliegen, was vielleicht auch denkbar wäre, soll hier nicht näher diskutiert werden. Daß die Oxydationsgeschwindigkeit bei Gegenwart eines Kalküberschusses bedeutend erhöht wird, könnte zunächst auf einen beschleunigenden Einfluß der Hydroxylionen zurückgeführt werden. Hier muß nun auch der schon früher erwähnte Einfluß des Chlorcalciums auf den Verlauf des Prozesses in Betracht gezogen werden. Für den richtigen Gang des Prozesses ist ein gewisser Gehalt an $CaCl_2$ erforderlich. Obwohl nun die Löslichkeit des Kalkes durch die Gegenwart von $CaCl_2$ (bei der Optimumtemperatur) eine bedeutende Erhöhung erfährt, so scheint die günstige Wirkung des $CaCl_2$ nicht ausschließlich auf die dadurch bedingte Erhöhung der Konzentration der Hydroxylionen zurückzuführen zu sein.

Wie schon WELDON (*Chem. News* 20, 109 [1869]) beobachtet und LUNGE und ZAHORSKI (a. a. O.) bestätigt hatten, ist $Mn(OH)_2$ in Chlorcalciumlaugen löslich; die Löslichkeit nimmt mit steigendem $CaCl_2$-Gehalt zu, wobei farblose Lösungen entstehen. Wie WELDON ferner beobachtet hatte, entstehen bei gleichzeitiger Gegenwart von Kalk und Einwirkung von Luftsauerstoff braungelbe (portweinfarbige) Lösungen, die er für Auflösungen von Calciummanganit in Calciumoxychloridlösung hielt. Während ferner in $CaCl_2$-Lösungen gelöstes $Mn(OH)_2$ die Oxydation des suspendierten Manganoxydulhydrats verzögert, sollen die braunen Lösungen eine Beschleunigung der Oxydation bewirken.

Wenn man all die erwähnten Momente in Betracht zieht, so erscheint es nicht unwahrscheinlich, daß der eigentliche Oxydationsvorgang ausschließlich in der Lösung, u. zw. in der alkalischen, $CaCl_2$ neben $Ca(OH)_2$ enthaltenden Lösung von $Mn(OH)_2$ erfolgt. Dieses könnte dabei in MnO_2 bzw. Calciummanganit (insofern man die Entstehung dieser Verbindung annehmen will) übergehen, das zunächst ebenfalls in (wirklicher oder in kolloidaler) Lösung vorhanden wäre und im ersten Fall bei Überschreitung des Löslichkeitsproduktes (beeinflußt durch die Konzentration an Calciumionen infolge des $CaCl_2$-Gehalts der Lösung), im zweiten Fall bedingt durch die aussalzende Wirkung des Elektrolyten ($CaCl_2$) aus der Lösung ausfallen würde. Mit der fortschreitenden Bildung und Ausfällung des Manganits könnten weitere Mengen von $Mn(OH)_2$ in Lösung gehen und oxydiert werden.

Derzeitige Bedeutung des Verfahrens. Das WELDON-Verfahren ist anfangs zum Teil durch das DEACON-Verfahren, später durch die elektrolytische Chlordarstellung immer mehr zurückgedrängt worden.

In Deutschland wurde das Verfahren noch vor etwa 18–20 Jahren vereinzelt, wie z. B. in der Staßfurter Industrie, angewendet, wobei die aus den Endlaugen der Carnallitverarbeitung bzw. dem $MgCl_2$ derselben gewonnene Salzsäure als Ausgangsmaterial diente. In Aussig hat man um diese Zeit das WELDON-Verfahren zwecks Umwandlung des natürlichen Braunsteins in eine für die Permanganatdarstellung geeignetere Form des Superoxyds noch durchgeführt, später aber das Verfahren durch ein anderes „Aufschlußverfahren" für den Braunstein ersetzt. Gegenwärtig scheint das WELDON-Verfahren noch für Rußland, vielleicht auch für Polen, von einigem Interesse zu sein. Vgl. z. B. L. SILPERT (J. f. chem. Ind. [russ.] 2, 1051 [1926]; *Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 796), der die Frage erörtert, bei welchen Preisen für HCl, MnO_2 u. s. w. der WELDON-Prozeß wirtschaftlich ist. Nach *Chemische Ind.* **1927**, 1142 sollen in Polen nur wenige Chlorkalkanlagen mit Hilfe elektrochemischer Methoden arbeiten.

Eine Anwendung des WELDON-Verfahrens bei der Aufarbeitung manganhaltiger Erze und Schlacken wird in 2 Patenten von *Bayer* (vgl. *Chem.-Ztg.* 43, Chem.-techn. Übersicht, S. 224 [1919]) vorgeschlagen. Nach dem *D. R. P.* 306 426 sollen geringprozentige Manganerze, die wegen ihres geringen Mangan- und ihres SiO_2- und P_2O_5-Gehaltes sich nicht auf hochprozentige Manganlegierungen verarbeiten lassen, sich durch Behandlung mit Eisensulfat derart aufschließen lassen, daß hauptsächlich Mn in Lösung geht, während SiO_2, P_2O_5 und Fe im Rückstand bleiben. Die gemahlenen Erze können z. B. mit Eisensulfatbeizwässern eingedampft, der Rückstand auf etwa 250° erhitzt und hierauf ausgelaugt werden. Aus den erhaltenen Mangansulfatlaugen kann nach Umsetzung mit $CaCl_2$ das Mangan nach dem WELDON-Verfahren gefällt werden. Nach dem *D. R. P.* 307 174 werden die Schlacken oder Erze mit abfallenden salzsauren Beizwässern, die $FeCl_2$ und etwas HCl enthalten, in analoger Weise behandelt und das Erhitzen des Trockenrückstandes an der Luft so lange fortgesetzt, bis nur mehr wenig unzersetztes $FeCl_2$ enthalten ist. Beim Auslaugen geht dann hauptsächlich $MnCl_2$ in Lösung, das nach dem WELDON-Prozeß als $CaO \cdot 2\,MnO_2$ gefällt werden kann. Die Rückstände des Prozesses, die durch die Beizwässer an Eisen angereichert sind, können auf Eisen verhüttet werden. (Diese von der Chlorerzeugung unabhängige Anwendung des WELDON-Verfahrens könnte also, die wirtschaftliche Durchführbarkeit vorausgesetzt, z. B. die Verhüttung phosphorsäurereicher Manganerze auf phosphorarmes Ferromangan oder Spiegeleisen ermöglichen, wobei gleichzeitig die oft schwer zu beseitigenden Beizabwässer der Blechwalzwerke eine Verwertung finden würden. DITZ.)

Man hat früher den WELDON-Schlamm auch (da er eisenfrei ist) für die Glasfabrikation an Stelle von natürlichem Braunstein, ferner als Gasreinigungsmasse (für Leuchtgas und Acetylen), dann zur Reinigung des Aluminiumsulfats (von Eisen, was in neuerer Zeit in abgeänderter Form wieder vorgeschlagen worden ist) sowie auch als Katalysator beim Oxydieren der LEBLANC-Soda-Rohlaugen empfohlen, Vorschläge, denen aber heute keinerlei Bedeutung zukommt.

Verwertung des Chlorcalciums. Aus den Chlorcalciumablaugen kann dieses Salz durch Eindampfen und Schmelzen (in eisenfreier Form) erhalten werden. Doch war seine Fabrikation bei seiner geringen Verwendung nur selten nutzbringend, so daß die weitaus größte Menge desselben mit den Ablaugen verlorenging. Die verschiedenen Vorschläge zur Verwendung des $CaCl_2$ zur Darstellung von $BaCl_2$ aus Schwerspat, als Trockenmittel, zur Kälteübertragung, Füllung von Gasuhren, als Zusatz zur Schlichte, zur Besprengung von Straßen u. a. sind zum Teil heute noch für $CaCl_2$-haltige Ablaugen der Ammoniaksodaindustrie von Interesse.

Literatur über das WELDON-Verfahren: LUNGE, Handb. d. Sodaindustrie **3**, 323ff., Braunschweig 1909. – GMELIN-FRIEDHEIM, Handb. d. anorgan. Chemie **I**, 2. Abt., 48ff., Heidelberg 1909. – WELDON, *Dinglers polytechn. Journ.* **194**, 51; *Jahrber. Chem.* **1867**, 911; **1869**, 1031; *B.* **3**, 873 [1870]; **15**, 398 [1882]; *Dinglers polytechn. Journ.* **198**, 227 [1870]; **201**, 354 [1871]; **209**, 279, 443 [1873]; *Moniteur* [3] **4**, 891; *Jahrber. Chem.* **1874**, 1098). – WELDON und STRYPE, *B.* **15**, 90 [1882]. – G. LEMOINE, *Ann. Mines* [7] **3**, 5 [1873]; *Jahrber. Chem.* **1873**, 1011. – HURTER, KOPP, *Jahrber. Chem.* **1873**, 1012. – LAMY, Bl. Soc. d'encourag. **1877**, 428. – E. KOPP *Moniteur* **1870**, 115; *Jahrber. Chem.* **1870**, 1110. – WAGNER und SCHENK, *Wagner J.* **1869**, 182. – ODLING, *Chem. News* **23**, 210 [1871].

Theorie: POST, a. a. O. – WELDON, *Chem News* **20**, 109 [1869]; **41**, 129, 179, 181 [1881]; **42**, 10, 19 [1881]. – LUNGE, *Dinglers polytechn. Journ.* **235**, 300 [1880]; **236**, 231, 236 [1880]; **242**, 371 [1881]. – LUNGE und ZAHORSKI, a. a. O. – WIERNIK, *Ztschr. angew. Chem.* **7**, 257 [1894]. – JEZLER, *Dinglers polytechn. Journ.* **215**, 446 [1875]; **239**, 74 [1881]; ferner C. ENGLER und J. WEISSBERG, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation. Braunschweig 1904, 111. – G. BODLÄNDER, Über langsame Verbrennung. Stuttgart **899**, 481.

Katalytische und pneumatische Verfahren zur Darstellung von Chlor.

Bei diesen wird entweder gasförmiger Chlorwasserstoff durch Luftsauerstoff bei Gegenwart von Katalysatoren oxydiert, oder gewisse leicht zersetzliche Chloride werden im Luftstrom unter Abspaltung von Chlor zersetzt.

Die Oxydation von Chlorwasserstoff durch Luftsauerstoff wurde zuerst von OXLAND (*E. P.* 10528 [1845]) vorgeschlagen, nach welchem ein Gemisch von HCl und Luft über rotglühende Ziegel- oder Bimssteinstücke geleitet werden sollte. Um die hierbei erzielten geringen Chlorausbeuten zu verbessern, wurden verschiedene Vorschläge gemacht, wie von JULLION (1846, Anwendung von Platinschwamm), BINKS (1860), SEQUEVILLE (1865), HENDERSON (1871, Anwendung von Blöcken aus Eisenoxyd), WELDON (1871, Verwendung von Platin in feinverteilter Form als Kontaktsubstanz), TOWNSEND (1874, Mangan- und Magnesiumverbindungen), AUBERTIN (1871, Chromoxyd). Alle diese Vorschläge waren für die Praxis ohne jede Bedeutung. Von Wichtigkeit für die spätere Entwicklung des Verfahrens war dagegen ein Vorschlag von VOGEL (*Dinglers polytechn. Journ.* **136**, 237 [1855]), gemäß welchem durch Erhitzen von Kupferchlorid bis zur beginnenden Rotglut Chlor entwickelt wird nach der Gleichung $2\,CuCl_2 = 2\,CuCl + Cl_2$. Das hierbei entstehende $CuCl$ wurde mit Salzsäure gemischt und durch Luftsauerstoff (über ein Oxychlorid) in Kupferchlorid zurückverwandelt. Das Verfahren wurde von GATTY (HOFMANNs Report by the Juries **1862**, 35) ungünstig beurteilt; die Chlorverbindungen des Kupfers greifen Gefäße aus Steinzeug oder Schamotte an, die Ausbeuten an Chlor sind dabei gering und die Arbeit gesundheitsgefährlich. Auch vorgeschlagene Modifikationen des Verfahrens, wie z. B. von LAURENS (1860), von MALLET (1866), hatten keinen Erfolg. Alle diese mit Verwendung von Kupferverbindungen vorgeschlagenen Verfahren konnten bei dieser Art der Ausführung schon wegen der unvermeidlichen Kupferverluste zu keinem technischen Erfolge führen. Dieser wurde erst erreicht, als HENRY DEACON durch Kombination der Vorschläge von OXLAND und VOGEL das Gemenge von Chlorwasserstoff und Luft über mit Kupfersalz getränkte poröse Körper leitete und das Verfahren zu einem kontinuierlichen gestaltete.

A. Verfahren von DEACON-HURTER.

Das erste Patent auf sein Verfahren nahm DEACON im Jahre 1868 (*E. P.* 1403); bis zu seinem Tode (1876) wurden von ihm zwecks Ausgestaltung des Verfahrens noch weitere 20 Patente genommen, wobei er besonders von F. HURTER (sowie auch von E. CAREY) unterstützt worden ist, weshalb das Verfahren auch häufig als das von DEACON-HURTER bezeichnet wird.

Weiteren Kreisen wurde das Verfahren zuerst durch einen von DEACON in Liverpool (1870) gehaltenen Vortrag bekannt. Später folgten sowohl von ihm (*Chem. News* **22**, 157 [1870]; *Wagner J.* **1871**, 234; *Dinglers polytechn. Journ.* **200**, 398 [1871]; *Journ. chem. Soc. London* **10**, 725; *Jahrber. Chem.* **1872**, 971; *A.* **162**, 343 [1872]; *Moniteur* [3] **1**, 481 [1871]) als auch von verschiedenen anderen Seiten zahlreiche weitere Mitteilungen über das Verfahren. Vgl. die Literaturübersicht in GMELIN-FRIEDHEIM (Handb. der anorg. Chemie 7. Aufl., **I.**, Abt. **1**, 49 und 50) und die ausführliche Beschreibung in LUNGE (Handb. d. Sodaindustrie **3**, 371 ff. [1909]), auf welche im nachstehenden wiederholt Bezug genommen wird.

Ursprünglich wurden von DEACON mit Kupfersulfat imprägnierte Ziegelstücke als Kontaktmaterial verwendet, über welche innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen das Gasgemisch, Chlorwasserstoff und Luft, geleitet wurde. Später ging man dazu über, Kupferchlorid als Katalysator zu verwenden.

Der Chlorwasserstoff wurde zunächst ausschließlich aus dem Pfannenraum der Sulfatöfen (vgl. Salzsäure) entnommen. Die direkte Verwendung des Pfannengases hatte den Nachteil, daß die Zusammensetzung des Gasgemisches schwankend war und dies von ungünstigem Einfluß auf den Umsetzungsgrad war. Der Verwendung des Muffelofengases stand der Umstand entgegen, daß hierbei die Wirksamkeit des Katalysators schon nach sehr kurzer Zeit erheblich vermindert wurde, während bei Verwendung von Pfannengas dieser nachteilige Einfluß auf den Katalysator sich erst nach relativ längerer Betriebszeit geltend machte.

Das allmähliche Unwirksamwerden des Kontaktmaterials bildete eine der Hauptschwierigkeiten, mit der das Verfahren anfangs zu kämpfen hatte. Zahlreiche Untersuchungen wurden zur Aufklärung dieser Erscheinung durchgeführt, bis schließlich ROBERT HASENCLEVER (*B.* **9**, 1070 [1879]; *Dinglers polytechn. Journ.* **222**, 253 [1876]) und fast gleichzeitig W. JURISCH (*Dinglers polytechn. Journ.* **221**, 356 [1876]) den Gehalt an Schwefelsäure in dem aus dem Sulfatofen stammenden Chlorwasserstoffgase als Ursache erkannten. Da das Muffelgas reicher an Schwefelsäure ist, trat hier die Wirkung rascher hervor als bei Anwendung von Pfannengas. Der schädliche Einfluß der Schwefelsäure äußert sich einerseits darin, daß sie bei der Reaktionstemperatur auf den Kontaktträger (Ton) zersetzend einwirkt, wodurch Sulfate entstehen, welche das oberflächlich aufgebrachte Kupferchlorid teilweise überdecken und so seine Oberfläche und damit seine Wirksamkeit herabsetzen. Andererseits wird aber auch die Schwefelsäure bei der Reaktionstemperatur gemäß der Gleichung $H_2SO_4 = SO_2 + O + H_2O$ zersetzt. Das so entstehende SO_2 reduziert bereits gebildetes Chlor nach $Cl_2 + SO_2 + 2\,H_2O = 2\,HCl + H_2SO_4$, wobei die rückgebildete Schwefelsäure wiederholt Zersetzung erfahren kann, so daß schon verhältnismäßig geringe Mengen von Schwefelsäure große Mengen von Chlor wieder in Salzsäure zurückverwandeln können.

Zwecks Reinigung des Chlorwasserstoffs von H_2SO_4 wurden verschiedene Vorschläge gemacht, wie von PÉCHINEY (*E. P.* 8276 [1892]), LUNGE und NAEF (*D. R. P.* 52262 [1899]; *Jahrber. Chem.* **1890**, 2676); KOLB (*Bull. Soc. Chim. France* [3] **7**, 689 [1892]) u. a., die aber, soweit überhaupt, nur vorübergehende Anwendung fanden. Einen wirklichen Erfolg und dauernde Bedeutung für die Durchführbarkeit des DEACON-Verfahrens hatte erst das von R. HASENCLEVER (*E. P.* 3393 [1883]; *D. R. P.* 48280) ausgearbeitete Verfahren, welches darin besteht, daß in eine Anzahl von aus Steinzeug hergestellten Gefäßen die zu reinigende *konz.* Salzsäure und Schwefelsäure (von 62° *Bé*) in bestimmtem Verhältnis zulaufen gelassen werden, wobei die (120° warme) *konz.* H_2SO_4 der Salzsäure das Lösungswasser entzieht und so Chlorwasserstoff gasförmig entwickelt. Durch Einblasen von Luft wird die Verdrängung des HCl aus den Gefäßen beschleunigt und durch entsprechende Regulierung der Luftmenge gleichzeitig ein Gasgemisch erhalten, welches direkt die für den DEACON-Prozeß erforderliche Zusammensetzung hat.

Während das Gasgemisch aus jedem der Gefäße durch ein Abzugsrohr für sich austritt, passiert die Schwefelsäure sämtliche Gefäße, um von HCl möglichst befreit zu werden, was für die nachfolgende Konzentration von Wichtigkeit ist. Nur das aus der ersten Hälfte der Gefäße austretende Gasgemisch wird für das DEACON-Verfahren verwendet. Die bei dem Prozeß auf etwa 55° *Bé* verdünnte Schwefelsäure wird nun in Bleipfannen mit Oberfeuerung wieder auf eine Konzentration von 62° *Bé* gebracht. Das fortgehende, für das DEACON-Verfahren verwendete Gasgemisch enthält gewöhnlich 25—30% HCl. Eine vollständige Reinigung wird übrigens durch das Verfahren nicht erzielt, worauf SCHÜTZ (*Ztschr. angew. Chem.* **24**, 490 [1911]) hingewiesen hat. Das Gasgemisch enthält als Verunreinigungen Arsen, auch geringe Mengen Eisen und soll auch nicht ganz frei von Schwefelsäure sein.

Man hat früher behauptet, daß auch das Arsen auf die Wirksamkeit des Katalysators ungünstig einwirke und daß $AsCl_3$ sich dem Chlorgas beimische und sich mit diesem allmählich unter Bildung von Arsensäure und HCl umsetzen soll. Auch nach P. PASCAL (Synthèses et Catalyses industrielles, Fabrikations minérals **1925**, S. 414) soll der Katalysator gegen Arsenverbindungen und gegen SO_2 sehr empfindlich sein.

Nach W. KOLB (Metallbörse **16**, 2525, 2578, 2634, 2689 [1926]) enthalten die für das DEACON-Verfahren später verwendeten Gase der mechanischen Sulfatöfen immer Eisen, Selen, Arsen, SO_2 und SO_3 und, wenn die Muffeln der mechanischen Öfen undicht werden, auch CO und CO_2. Man muß daher möglichst reine Ausgangsmaterialien verwenden, die Muffeln möglichst gasdicht halten und die Gase

außerdem durch Reinigungsapparate von SO_3 und *Fe-*, *As-* und *Se*-Chlorverbindungen befreien. Ein großer Teil dieser Verunreinigungen wird schon durch Kühlung (in einem Steintrog) niedergeschlagen. Die Gase passieren dann einen mit 98%iger Schwefelsäure berieselten Steinzeugturm, wodurch mit den SO_3-Nebeln auch *Fe*, *Se* und *As* zurückgehalten werden sollen. Die letzten Reste dieser Verunreinigungen sowie auch SO_2 können noch in einer Vorlage, die mit einer Mischung von Magnesium- und Kupferchloridlösung getränkte Quarzitsteine enthält, beseitigt werden, oder man kann auch eine Kammer, wie sie für den HARGREAVES-Sulfatprozeß benutzt wird, die mit Steinsalzklumpen gefüllt ist, verwenden, wodurch bei etwa 450° noch Spuren von SO_2 und SO_3 entfernt werden.

Das Gemisch von Chlorwasserstoff und Luft wird, insofern dies noch erforderlich ist, von Feuchtigkeit befreit, was durch entsprechende Kühlung und ev. nachfolgendes Durchleiten durch einen Trockenturm, der mit Schwefelsäure berieselt wird, erfolgen kann. Die möglichst weitgehende Entfernung des Wassers empfiehlt sich aus dem

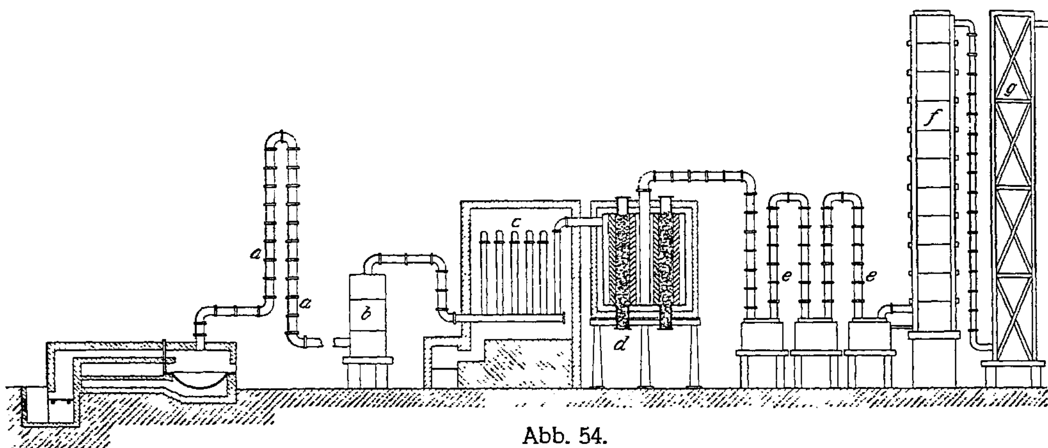


Abb. 54.

Apparat zur Chlordarstellung aus *HCl* nach DEACON-HURTER aus *Lunge*.
a Kühlröhren, *b* Trockenturm, *c* Überhitzer, *d* Zersetzer, *e* Kühlröhren, *f g* Türme, die mit Wasser bzw. Schwefelsäure berieselt werden.

Grunde, weil bei dem Oxydationsprozeß selbst Wasser als Reaktionsprodukt auftritt und die Erhöhung seiner Menge durch mit dem eintretenden Gasgemisch zugeführtes Wasser die Gleichgewichtslage des umkehrbaren Prozesses (vgl. S. 226) in ungünstigem Sinn beeinflussen würde.

Die trockenen Gase treten nun zunächst in den sog. Überhitzer oder Erhitzer ein, der aus einem System von vertikalen, miteinander verbundenen eisernen Röhren besteht, durch welche das Gasgemisch hindurchgeht, während die in einem Ofen angeordneten Röhren durch Feuergase (auf etwa 400°) erhitzt werden.

Die aus dem Überhitzer austretenden Feuergase werden noch zur Heizung des eigentlichen Zersetzungsapparats benutzt.

In den Röhren des Überhitzers wurden von J. T. CONROY (*Journ. Soc. chem. Ind.* 27, 367; *Chem. Ztrlbl.* 1908, II, 21) Abscheidungen von basischem Ferrochlorid und bei Verwendung von frisch geteerten Rohren im Kondensator Hexachlorbenzol beobachtet.

Der Zersetzungsapparat (Zersetzer) *d* oder Kontaktapparat, in dem die Oxydation des Chlorwasserstoffs erfolgt, ist in seiner Konstruktion sowohl von DEACON und seinen Mitarbeitern als auch von anderer Seite wiederholt abgeändert worden.

Die ursprünglich angewendete Form des Apparats bestand aus einem zylinderförmigen oder kastenartigen Behälter, der durch Scheidewände in 8–10 Abteilungen zerfiel, in denen sich das Kontaktmaterial befand. Diese Form wurde aber bald verlassen und ein nicht geteilter Zylinder verwendet, der von oben nach unten von den Gasen durchströmt wurde. (Diese Art der Gasführung, von HARGREAVES und ROBINSON schon bei ihrem Sulfatverfahren angewendet, wurde später von HURTER allgemein für pneumatische Prozesse empfohlen.) Diese Konstruktion der Zersetzer dürfte aber später wieder vielfach verlassen und durch eine solche ersetzt worden sein, bei der wieder in

bestimmter Weise angeordnete Abteilungen vorhanden sind. Einen solchen Apparat beschreibt auch LUNGE (Sodaindustrie 3, 390 ff.) an der Hand von Zeichnungen, von denen eine (die den halben Grundriß des Zersetzers darstellt) in Abb. 56 wiedergegeben ist.

Darnach besteht der Zersetzer aus einem vertikalen, gußeisernen Zylinder *c* von 3,5 – 4,5 *m* Durchmesser und ungefähr gleicher Höhe, der in gewissem Abstande von einem Mauermantel *b* umgeben ist. In dem Zwischenraume befinden sich Feuerzüge, in welche die von den Überhitzern abströmenden Feuergase eintreten. Innerhalb des gußeisernen Zylinders befindet sich ein im Grundriß 8- oder 12eckiger, ringförmiger Raum, der aus konzentrisch angeordneten, jalousieartig gestellten Eisenplatten *d*, *e* gebildet wird, ungefähr 90 *cm* breit ist und durch vertikale, radial angeordnete, nicht durchbrochene Eisenwände in 6 Abteilungen geteilt wird. Jede dieser Abteilungen hat eine besondere Beschickungs- und Entleerungsöffnung für das Kontaktmaterial. Das von dem Erhitzer kommende Gasgemisch tritt oben, an der Peripherie des eisernen Zylinders ein und wird durch ein zentrales Rohr *i*, nachdem es das Kontaktmaterial passiert hat, abgesaugt, um nun in Kühlvorrichtungen einzutreten.

In modernen Anlagen sind nach Angaben von B. NEUMANN (Lehrbuch der chemischen Technologie und Metallurgie, Leipzig 1912, 248 ff.) Zersetzer anderer Konstruktion verwendet worden.

Der „Zersetzer“ ist nach Abb. 55 (vgl. NEUMANN, a. a. O.) ein 5–6 *m* hoher, aus feuerfestem Material hergestellter Ofen mit sehr dickem Mauerwerk. Im Innern befindet sich in entsprechender Höhe ein Rost *R*, welcher das Kontaktmaterial in einer mehrere Meter hohen Schicht trägt. Durch die Decke des Ofens treten auf jeder Seite je ein langes und ein kurzes Rohr; die kurzen Rohre E_1 und A_1 reichen nicht bis auf die Kontaktmasse, die langen Rohre E_2 und A_2 gehen dagegen bis unter den Rost. Das Gasgemisch gelangt, vom Erhitzer kommend, durch das Rohr *E* und den Krümmer *K* in das lange Rohr E_2 und unter den Rost, steigt durch die Kontaktmasse aufwärts und verläßt den Zersetzer durch das kurze Rohr A_1. Durch die infolge der Reaktionswärme gesteigerte Temperatur verflüchtigt sich allmählich das Kupferchlorid aus den untersten Schichten der Kontaktmasse nach den oberen Schichten. Nach einer bestimmten Zeit (alle 8–10 h) wird die Gasführung umgeschaltet, indem man Rohr *E* mit dem kurzen Rohr E_1 verbindet und das lange Gasaustrittsrohr A_2 mit der Leitung *A* verbindet; das Gasgemisch durchdringt also jetzt die Kontaktmasse von oben nach unten. Um die erforderliche Temperatur im Zersetzer aufrechtzuerhalten, läßt man in dem ringförmigen Schlitz *S* des Umfassungsmauerwerkes Feuergase zirkulieren.

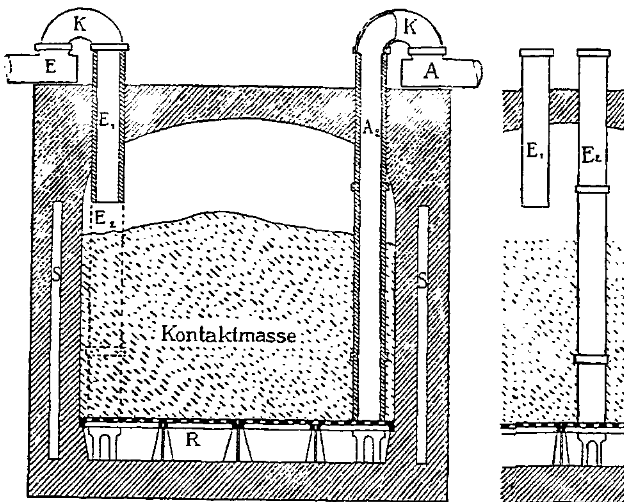


Abb. 55.

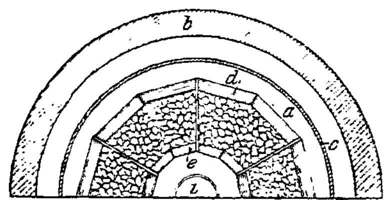


Abb. 56.
Zersetzungsapparat für *HCl*.

Eingehender ist die Einrichtung und Betriebsweise dieser Zersetzer von W. KOLB (a. a. O.) beschrieben worden. Darnach besteht der Zersetzer aus einem gußeisernen Zylinder von 4,5 *m* Höhe und 3,5–4,5 *m* lichter Weite, der innen mit säurefesten und hitzebeständigen Steinzeugplättchen ausgekleidet ist. Auf einem etwa 1 *m* über dem Boden befindlichen Rost ist die Füllung von Quarzitbrocken von 4×4×4 *cm* aufgeschüttet. Während des langsamen Anheizens des Zersetzers wird Kupferchlorid durch Streudüsen von oben auf die Quarzitfüllung aufgespritzt, bis rund 1000 *kg Cu* aufgenommen sind. Der verwendete Quarzit darf das $CuCl_2$ nur in seine oberste Schicht eindringen lassen, da dieses sonst von der Wanderung mit dem *HCl*-Strom, die schon bei 390° beginnt, ausgeschlossen ist. Dieses Mitgehen mit dem Salzsäuregas soll gerade die innige Berührung von $CuCl_2$ mit dem *HCl*-Luft-Gemisch und dadurch die weitgehende Umsetzung desselben bewirken. In der Mitte der Quarzitfüllung bis auf die Roste herunter befinden sich eiserne sog. Temperaturrohre, in welchen Thermoelemente hängen. Die Temperatur im Zersetzer soll auf 450° steigen

und im Zusammenwirken von Gashitze, Reaktionswärme und Ausgleich der Wärmeausstrahlung durch Führung von Abhitze in die Mantelkanäle erhalten werden.

Nach etwa 8–10stündiger Betriebszeit wird durch Umsetzen der Wechselrohre der Gasstrom umgekehrt. Das Eintrittsgas enthält 25–30% *HCl*. Man erzielt anfangs Umsetzungen bis etwa 80%, durchschnittlich 65%. Die aus den Austrittsgasen durch Kühlung und Absorption kondensierte Salzsäure wird von dem vorhandenen freien Chlor durch Ausblasen bei 40° befreit. Die Salzsäure behält meistens einen hellgrünlichen Stich, enthält Spuren von $FeCl_3$ und *Cu* und ist praktisch frei von Arsen, da das in den Zersetzern etwa miteingeführte $AsCl_3$ dort zu nichtflüchtigem As_2O_5 oxydiert und zurückgehalten wird. Das nach der Abscheidung des *HCl* erhaltene etwa 12%ige feuchte Chlor wird nun getrocknet.

Ursprünglich wurden als Kontaktträger Tonkugeln verwendet, die aber nicht genügend druckfest und säurebeständig waren und daher zunächst durch Tonröhren, später durch stückige Kiesabbrände und dann durch unregelmäßig geformte Ziegelstücke von etwa Walnußgröße ersetzt wurden. Diese wurden anfangs mit Kupfersulfatlösung, später allgemein mit Kupferchloridlösung getränkt. Später wurden auch hartgebrannte Tonkugeln von etwa 2 *cm* Durchmesser als Kontaktträger mit bestem Erfolge, wie z. B. in der „Rhenania" in Stolberg bei Aachen, benutzt. Die Kugeln wurden mit Maschinen geformt, dann getrocknet und gebrannt.

Das Temperaturoptimum für die Durchführung des Oxydationsprozesses wird einerseits davon abhängen, daß man bestrebt ist, bei entsprechender Gasgeschwindigkeit einen möglichst hohen Zersetzungsgrad bzw. eine große Reaktionsgeschwindigkeit zu erzielen. Andererseits wird der Temperatursteigerung eine Grenze infolge der Flüchtigkeit des Kupferchlorids gesetzt, die im Gasstrom schon bei 390° merklich und bei 430° ziemlich beträchtlich ist (vgl. später). Als günstigste Temperaturen wurden 450–460° angegeben. Allerdings tritt bei diesen Temperaturen eine allmähliche Verflüchtigung des Kupferchlorids ein.

Wegen des Rückganges des Umsetzungsgrades muß das Kontaktmaterial in gewissen Zeiträumen erneuert werden. Nach LUNGE (Sodaindustrie **3**, 395 [1909]) soll es nicht möglich sein, das darin enthaltene Kupfer wieder zu gewinnen. Bei Verwendung von Tonkugeln als Kontaktträger (Rhenania) soll jedoch die Rückgewinnung des Kupfers und seine Wiederverwendung angängig und dort auch durchgeführt worden sein.

Das aus dem Zersetzer austretende Gas (das durch einen am Ende der ganzen Anlage stehenden Exhaustor angesaugt wird) enthält Chlor, unzersetzten Chlorwasserstoff, Wasserdampf, Stickstoff, Sauerstoff und geringe Mengen Kohlensäure. Infolge der Verflüchtigung des $CuCl_2$ enthält das DEACON-Chlor auch Spuren von Kupfer. Zeigt das in den Zersetzer eintretende Gasgemisch 25–30% *HCl*, so wird das austretende Gas etwa 8–10% *Cl* und 9% *HCl* enthalten (der Reaktionsgleichung nach entstehen aus 2 *Mol.* bzw. 2 *Vol. HCl* 1 *Mol.* bzw. 1 *Vol.* Cl_2). Für die Verwendung des Chlors speziell zur Chlorkalkdarstellung ist es notwendig, *HCl* und Wasser möglichst vollständig zu entfernen. Dies geschieht durch eine Kondensationsanlage, wie sie ähnlich bei der Salzsäurefabrikation (vgl. dort) angewendet wird. Man ist bestrebt, bei der Kondensation eine möglichst *konz.* Salzsäure zu erhalten. Das von Chlorwasserstoff befreite Gas muß (für die Verwendung zur Chlorkalkdarstellung) noch getrocknet werden. Das schließlich erhaltene Gas ist ein relativ sehr verdünntes Chlor, das anfangs höchstens 8%, in neuerer Zeit bis 12% *Cl* enthielt. Es machte anfangs Schwierigkeiten, aus diesem verdünnten Chlor einen genügend hochgradigen Chlorkalk herzustellen. DEACON hatte daher einen besonderen Apparat konstruiert, der sich aber wegen seiner Kostspieligkeit und häufigen Reparaturbedürftigkeit nicht gut bewährte. Die Schwierigkeit wurde später durch die Einführung der von R. HASENCLEVER konstruierten mechanischen Chlorkalkapparate überwunden (vgl. bei Chlorkalk, S. 345).

Für die Zwecke der Betriebskontrolle ist es notwendig, das aus dem Zersetzer austretende Gasgemisch, besonders zur Feststellung des schon mehrfach erwähnten „Zersetzungsgrades", d. i. des in Chlor umgesetzten Anteils der Salzsäure, zu untersuchen. Zu diesem Zweck wird die Menge des Chlors und des Chlorwasserstoffs z. B. in der Weise ermittelt, daß man eine bestimmte Gasmenge durch Natronlauge leitet; in einem aliquoten Teile der Absorptionsflüssigkeit werden die gebildeten Chlorsauerstoffverbindungen, in einem anderen Teil nach erfolgter Reduktion mit SO_2 das Gesamtchlor bestimmt. Vgl. Näheres LUNGE (Sodaindustrie **3**, 396 [1909]; *Lunge-Berl* **1**, 981 ff [1921]), ferner YOUNGER (*Journ. Soc. chem. Ind.* 8, 88 [1889]; **9**, 159 [1890]). Bei diesen Methoden wird die Menge des Chlorwasserstoffs aus der Differenz zwischen Gesamtchlor und freiem Chlor ermittelt. Das gleiche ist der Fall bei einer von LUNGE und MARMIER, vgl. MARMIER (Dissertation, Zürich **1897**, 28), und CL. WINKLER (Industriegase **2**, 318 [1879]) angewendeten Methode. Um das freie Chlor und den Chlorwasserstoff direkt zu ermitteln, leitet man das Gasgemisch durch eine Kaliumjodidlösung; die Titration des freien Jods mit $^{n}/_{10}$-Thiosulfat gibt das Maß für das freie Chlor, die nachfolgende Titration mit Lauge (Methylorange als Indicator) für den Chlorwasserstoff. DITZ, vgl. GMELIN-FRIEDHEIMS Handbuch d. anorg. Chemie, 7. Aufl. Bd. 1, Abt. 2, S. 74; s. auch die dort angegebene Literatur über die Bestimmung des Kohlendioxyds im Gasgemisch, ferner diesbezüglich auch *Lunge-Berl* **1**, 985 [1921].

Das DEACON-Verfahren hatte gegenüber dem WELDON-Verfahren eine Reihe von Vorteilen. Zunächst wird zur Oxydation Luftsauerstoff verwendet, das Oxydationsmittel ist daher kostenlos. Man ist durch Chlorgeruch nicht belästigt, weil die Apparate keinen Überdruck haben, sondern durch den am Ende der Anlage

befindlichen Exhaustor unter Saugung stehen. Während ferner beim WELDON-Verfahren nur wenig über 1/3 des Salzsäurechlors in Chlor umgewandelt wird, der Rest als $CaCl_2$ mit den Ablaugen meist verlorengeht, werden beim DEACON-Verfahren von dem Chlor des Chlorwasserstoffs etwa 2/3 als Chlor, der Rest als wässerige Salzsäure erhalten. Es geht also kein Chlorwasserstoff verloren. — Ein Nachteil des Verfahrens bestand anfangs darin, daß man ein sehr verdünntes, durch Kohlensäure verunreinigtes Chlor erhielt.

Obwohl nun dieser Nachteil gegenüber den großen Vorteilen wenig in Betracht kommt, hatte sich das Verfahren zunächst verhältnismäßig wenig eingeführt, u. zw. hauptsächlich in England und in einigen Fabriken Frankreichs. In Deutschland stand es einige Jahrzehnte hindurch in Stolberg bei Aachen (RHENANIA) in Betrieb. Bei KUNHEIM & Co., Berlin, wurde es infolge der häufigen Betriebsstörungen bald wieder aufgegeben. Auch in Leopoldshall stand das Verfahren einige Zeit in Anwendung. Später ist es in Rheinau und in neuerer Zeit vom VEREIN CHEMISCHER FABRIKEN in Wohlgelegen eingeführt worden. In der ERSTEN ÖSTERR. SODAFABRIK (später Verein für chem. u. metallurg. Produktion, Aussig) in Hruschau (Č. S. R.) war das Verfahren bis vor etwa 5–6 Jahren in Betrieb. Auch in Droogenbosch (Belgien) wurde es durchgeführt.

Die relativ langsame Einführung des Verfahrens war darauf zurückzuführen, daß die Anlagekosten verhältnismäßig hoch sind und die Betriebsführung (wenigstens in der ersten Zeit) sehr schwierig war. Die häufig auftretenden Störungen infolge des Rückganges der Ausbeuten hatten Betriebsunterbrechungen zur Folge, wobei eine Fortdauer des Sulfatbetriebs Schwierigkeiten durch die Ansammlung großer Salzsäuremengen nach sich zog. Das Verfahren wurde wohl in einzelnen Fabriken vielfach verbessert (wie z. B. in der RHENANIA-Stolberg und in Wohlgelegen); diese Verbesserungen wurden aber meistens geheimgehalten, so daß auch nach Erlöschen der DEACONschen Patente die weitere Verbreitung des Verfahrens zunächst unterblieb. Vor etwa 20–25 Jahren und in den nachfolgenden 15 Jahren bestand für das Verfahren trotz der Ausbreitung der elektrolytischen Verfahren ein steigendes Interesse. Vor dem Kriege wurde noch ein relativ beträchtlicher Teil der Weltproduktion an Chlorkalk (nach M. HASENCLEVER etwa 130 000 *t* jährlich) aus DEACON-Chlor hergestellt. Einige Jahre vorher wurde das Verfahren noch als das billigste Chlorverfahren angesehen. Vgl. P. ASKENASY (*Ztschr. angew. Chem.* **24**, 1269 [1911]). Nach einer Angabe von LEPSIUS (ebenda **31**, I, 93 [1918]) soll das Verfahren aufgegeben worden sein. Tatsächlich stand es noch einige Jahre später in Hruschau in Betrieb. Vielleicht wird es auch gegenwärtig in England noch vereinzelt angewendet. Nach PASCAL (Synthèses et Catalyses industrielles **1925**, S. 425) scheinen die elektrolytischen Verfahren den DEACON-Prozeß noch nicht ganz verdrängt zu haben, und W. KOLB (a. a. O.) äußert sich 1926 dahin, daß das Verfahren von großer Bedeutung für die Großindustrie geblieben ist. Gegenwärtig dürfte aber das DEACON-Verfahren (und das gleiche gilt wohl für alle anderen chemischen Verfahren zur Chlordarstellung) gegenüber den modernen elektrolytischen Verfahren kaum konkurrenzfähig sein, zumal die Strompreise (besonders soweit elektrischer Strom aus Braunkohle in Betracht kommt) eher niedriger werden. Wegen seiner relativ großen Verdünnung ließ sich das DEACON-Chlor nur auf Chlorkalk (bzw. auf Chlorat), nicht aber auf flüssiges Chlor verarbeiten. Nach W. KOLB (a. a. O.) soll aber durch Steigerung der Chlorkonzentration auf 12% und darüber, besonders, wenn das Chlor sehr gut getrocknet ist, die Verflüssigung möglich sein.

Theorie des Verfahrens. Schon DEACON selbst hatte gelegentlich eines Vortrages (1872) eingehende Mitteilungen über den Chemismus des Verfahrens gemacht. Nach C. HENSGEN (*Dinglers polytechn. Journ.* **227**, 369 [1878]; *B.* **9**, 1676 [1876]) finden bei Einwirkung von Salzsäure und Luft folgende Reaktionen statt:

1. $6\,CuCl_2 = 2(CuCl_2 + Cu_2Cl_2) + 2\,Cl_2$; 2. $2(CuCl_2 + Cu_2Cl_2) = 3\,Cu_2Cl_2 + Cl_2$; 3. $Cu_2Cl_2 + O = CuO \cdot CuCl_2$; 4. $CuO \cdot CuCl_2 + 2\,HCl = 2\,CuCl_2 + H_2O$. Vgl. auch WISLICENUS (*Arch. Sciences physiques nat., Genève* [2] 48, 54; *Jahrber. Chem.* **1873**, 10·2), LAMY (*Journ. chem. Soc. London* [2] **20**, 2 [1873]; *Jahrber. Chem.* **1873**, 215), sowie DE LALANDE und PRUDHOMME (*Journ. chem. Soc. London* [2] **17**, 290 [1872]; **20**, 74 [1873]; *Jahrber. Chem.* **1872**, 972; **1873**, 215).

Nach LUNGE und MARMIER (*Ztschr. angew. Chem.* **10**, 105 [1897]) dürften zwischen den beiden Endzuständen des Kupfersalzes verschiedene *Cu*, *Cl* und *O* enthaltende Verbindungen existieren, welche nur bei einer bestimmten Temperatur und in einer *O*, *Cl*, *HCl* und Wasserdampf in bestimmten Verhältnissen enthaltenden Atmosphäre beständig sind. Dafür sprechen nach ihrer Beobachtung auch äußere Merkmale, indem die Farbe der imprägnierten Tonkugeln bei niedriger Temperatur (380 bis 390°) hellbraun, bei 470° fast schwarz, bei 500–530° blauschwarz ist. Kleine Temperaturschwankungen haben dabei keinen großen Einfluß auf den Zersetzungsgrad des *HCl*, beeinflussen aber sehr den Gleichgewichtszustand des Kupfersalzes. Nach Untersuchungen von LEVI und BETTONI (*Gazz. Chim. Ital.* **35**, I, 320; *Chem. Ztrlbl.* **1905**, II, 173) würden die bisherigen Theorien des DEACON-Prozesses unhaltbar sein, indem das Kontaktmaterial nach der Durchführung der Versuche immer nur unverändertes $CuCl_2$, kein $CuCl$ oder $CuO \cdot CuCl_2$ enthalten soll. Auch wurde bei Versuchen mit $CuCl$ oder $CuO \cdot CuCl_2$ (auf Bimsstein als Kontaktträger) bei 250–400° keine Spur Chlor erhalten. Da ferner nicht nur $CuCl_2$, sondern auch $CuSO_4$, ferner die Chloride von *Ni*, *Mn*, *Mg* u. s. w., sowie schließlich auch stark erhitzter Bimsstein allein beim Überleiten eines Gemisches von *HCl* und Luft Chlor liefern, so wird die katalytische Wirksamkeit der Substanzen auf ihre Avidität zu Wasser zurückgeführt. Weitere Versuche wurden von LEVI und VOGHERA (*Gazz. Chim. Ital.* **36**, I, 513; *Chem. Ztrlbl.* **1906**, II, 827) mit CuO, $CuSO_4$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $BaCl_2$, $NiCl_2$ durchgeführt, und die erhaltenen Resultate sollten die „Hydrattheorie" von LEWI und BETTONI stützen. Nach

RALPH ALONZO BEEBE und DONALD BALCH SUMMERS (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 50, 120; *Chem. Ztrlbl.* **1928**, I, 1569) wird aus $CuSO_4$ nach etwa 5–6h die Schwefelsäure bei etwa 450° sowohl mit HCl als auch mit HCl-O-Gemischen quantitativ ausgetrieben, so daß bei Verwendung von $CuSO_4$ auch Kupferchloride katalysieren.

Berechnungen über das Gleichgewicht der Reaktion ($4\,HCl + O_2 \rightleftarrows 2\,Cl_2 + 2\,H_2O$) wurden von BODLÄNDER (*Ztschr. Elektrochem.* 8, 840 [1902]), ferner von LEWIS (*Journ. Amer. chem. Soc.* 28, 1380; *Chem. Ztrlbl.* **1907**, I, 73), HABER (Thermodynamik technischer Gasreaktionen **1905**, 163) und VOGEL VON FALCKENSTEIN (*Ztschr. Elektrochem.* **12**, 763: *Chem. Ztrlbl.* **1906**, II, 1548) angegeben. Letzterer hatte später (*Ztschr. phys. Chem.* **59**, 313 [1907]) gezeigt, daß das Gleichgewicht von der Richtung der Reaktion unabhängig ist. Die von VOGEL VON FALCKENSTEIN angegebene Formel für die Gleichgewichtskonstante wurde von W. D. TREADWELL (*Ztschr. Elektrochem.* **23**, 177 [1917]) wesentlich vereinfacht. Diese Formel: $\log Kp = \frac{6034}{T} - 6{,}972$ gibt nach B. NEUMANN (*Ztschr. angew. Chem.* 35, 130 [1922]) von Zimmertemperatur bis zu 1800° die Verhältnisse sehr gut wieder. Die Chlorbildung überwiegt unterhalb 600°, die HCl-Bildung oberhalb 600°. Von NEUMANN wurden für Unterrichtszwecke Diagramme der Umsetzungsverhältnisse mit Zugrundelegung der Versuchsergebnisse von LUNGE und MARMIER und der von B. NEUMANN und A. PREUSCHEN (*Ztschr. angew Chem.* 28, I, 233, [1915]) mit dem auf Anregung von DIEFFENBACH als Katalysator verwendeten Natrium-Kupferchlorid angefertigt. Die höchsten Zersetzungsgrade liefert Kupferchlorid mit trockenen Gasgemischen. Schon eine geringe Menge Feuchtigkeit drückt die Ergebnisse etwas herunter; weniger wirksam als $CuCl_2$ ist das Doppelsalz als Katalysator. Bei $CuCl_2$ wird in strömenden Gasgemischen das Gleichgewicht bei 430–450°, beim Doppelsalz erst bei 470° erreicht, wobei die (nach NEUMANN) wahrscheinlich ungenauen Temperaturmessungen von LUNGE und MARMIER korrigiert worden sind. Die Verflüchtigung des $CuCl_2$ soll nach LUNGE und MARMIER schon bei 390° stark eintreten, vermutlich durch die Gasatmosphäre begünstigt. Nach NEUMANN und PREUSCHEN tritt beim Erhitzen im Kohlensäurestrom beim $CuCl_2$ die Verflüchtigung bei 430°, beim Natriumkupferchlorid erst bei 510° ein. (Ob der Unterschied in den Temperaturangaben für die Flüchtigkeit des $CuCl_2$ bloß auf die ungenauen Messungen von LUNGE und MARMIER zurückzuführen sind oder ob unter den Reaktionsbedingungen, also in Gegenwart von HCl und Wasserdampf, $CuCl_2$ bei niedrigerer Temperatur als im Kohlensäurestrom sich verflüchtigt, ist nicht sichergestellt.) Über die Theorie des DEACON-Prozesses vgl. auch PASCAL (a. a. O. S. 419ff.). Ältere Untersuchungen über das Gleichgewicht rühren von HAUTEFEUILLE und MARGOTTET (*Compt. rend. Acad. Sciences* **109**, 641 [1889]) und LE CHATELIER (*Compt. rend. Acad. Sciences* **109**, 664 [1889]) her. Die Wärmeverhältnisse des Prozesses wurden außer von DEACON auch von THOMSEN (*Dinglers polytechn. Journ.* **199**, 128 [1871]) besprochen.

Abänderungsvorschläge für das DEACON-Verfahren. Eine Abänderung der Apparatur wurde von BROCK, DRIFFIELD & WRIGHT (*E. P.* 11966 [1894]) vorgeschlagen, während nach REMMERT (*D. R. P.* 59556) die Reaktionswärme im Zersetzer dadurch besser ausgenutzt werden soll, daß, sobald am Ende des Apparats die Füllmasse die höchste Temperatur erreicht hat, die Richtung des Gasstromes umgekehrt wird. Nach DIEFFENBACH (*D. R. P.* 143828 und 145744 [1901]; *Chem. Ztrlbl.* **1903**, II, 749, 1034) sollen die sich aus der Verflüchtigung des $CuCl_2$ ergebenden Betriebsstörungen durch Verschiebung der wirksamen Zone (der katalytischen Wirkung) verhindert werden, indem man bei Anwendung von zwei Zersetzern die Richtung des Gasstromes zeitweise umkehrt. Beim Erhitzen des Gasgemisches in dem eisernen Überhitzer wird dieser (bei Gegenwart von etwas Feuchtigkeit) rasch zerstört, und das gebildete Eisenchlorid geht dabei zum großen Teil in den Zersetzungsapparat und schädigt den Katalysator. Diese Übelstände werden verhütet, indem man nur die Luft auf entsprechend hohe Temperatur vorwärmt und dann erst mit dem Chlorwasserstoff mischt.

Nach einem Vorschlage von F. QUINCKE (*D. R. P.* 88002 [1895]) soll zwecks Erhöhung des Zersetzungsgrades der Sauerstoffgehalt des Chlorwasserstoff-Luft-Gemisches durch Sauerstoffzusatz erhöht werden. Nun ergibt sich wohl aus der Gleichung für die Massenwirkungskonstante, $K = \frac{C_{HCl}^4 \cdot C_{O_2}}{C_{Cl_2}^2 \cdot C_{H_2O}^2}$, daß eine Erhöhung der Sauerstoffkonzentration die Chlorbildung begünstigt. Doch ist die dadurch bedingte Erhöhung des Zersetzungsgrades, wie auch Versuche von LUNGE und MARMIER ergeben hatten, zu gering, als daß für die Praxis die Zumischung von Sauerstoff, auch wenn sein Preis sich noch wesentlich verbilligen würde, wirtschaftlich wäre. Vgl. auch diesbezüglich HABER (a. a. O.). – Ein anderer Vorschlag von BEST, KAY und ROCK (*E. P.* 13461 [1895]) ging dahin, eine Erhöhung des Umsetzungsgrades in der Weise zu erzielen, daß man aus den den Zersetzer verlassenden Gasen nach erfolgter Abkühlung das Wasser durch mit *konz.* Schwefelsäure berieselte oder mit Calciumchlorid gefüllte Trockentürme entfernt und die trockenen Gase nun in einen zweiten Zersetzer leitet, in welchem der restliche Chlorwasserstoff zum großen Teil zu Chlor oxydiert wird. Auch diese Arbeitsweise entspringt unmittelbar aus obiger Gleichung für die Konstante, indem durch die Entfernung des Wassers das Gleichgewicht gestört wird und eine weitergehende Umsetzung (in der Richtung der Chlorbildung) stattfinden muß, damit für die Reaktionstemperatur sich das Gleichgewicht wieder einstellt. Dies wurde auch durch Laboratoriumsversuche von VOGEL VON FALCKENSTEIN (*Ztschr. physikal. Chem.* **65**, 371 [1909]) bestätigt, der auf Grund der erhaltenen Versuchsresultate diese (ihm anscheinend nicht bekannte) Arbeitsweise neuerdings empfiehlt.

Schon früher hatten übrigens H. DITZ und B. M. MARGOSCHES (*D. R. P.* 150226 [1902]: *Chem. Ztrlbl.* **1904**, I, 974) auf die bei dieser Arbeitsweise erzielbaren höheren Ausbeuten hingewiesen. An Stelle von Kupferchlorid wurden die Chloride der seltenen Erden (*Th, Ce, La, Pr, Nd*, u. s. w.) als Kontaktsubstanz vorgeschlagen, u. zw. besonders ein Gemisch derselben, wie es aus dem bis dahin unverwerteten Abfallprodukt bei der Thoriumnitratfabrikation leicht hergestellt werden kann. – Nach DIEFFENBACH (*D. R. P.* 197955 [1906]; *Chem. Ztrlbl.* **1908**, I, 1810) soll an Stelle von Kupferchlorid seine Doppelverbindung (oder Gemenge) mit $NaCl$ als Kontaktsubstanz verwendet werden. Während

das $CuCl_2$ schon bei 430⁰ sich zu verflüchtigen beginnt, soll das Cupridoppelchlorid beim Erhitzen in das Cupronatriumchlorid (unter Chlorabspaltung) übergehen und dieses im Gasstrom noch bei 510⁰ nicht merklich flüchtig sein. Vgl. Neumann und Preuschen (a. a. O.). Durch die Verhinderung einer Verflüchtigung des Katalysators würde man den Prozeß mit konstanten Ausbeuten durchführen können. Voraussetzung bei diesem Vorschlag wäre, daß das Doppelsalz als Katalysator ebenso günstig wie das $CuCl_2$ wirkt (was nach Neumann [vgl. oben] nicht der Fall ist), und daß die Doppelverbindung genügend stabil ist, um bei der Reaktionstemperatur und den sich wiederholenden Zwischenreaktionen nicht allmählich in ihre Komponenten zu zerfallen. Würde letzteres auch nur teilweise eintreten, dann könnte das *NaCl* mit dem wasserdampfreichen, *HCl*-haltigen Gasgemisch bei der Reaktionstemperatur nach und nach verflüchtigt werden, und es würde $CuCl_2$ zurückbleiben. Nach Kolb (a. a. O.) soll übrigens die Flüchtigkeit des $CuCl_2$ im *HCl*-Strom günstig für die Umsetzung sein. Es sei hier übrigens bemerkt, daß schon Deacon (*E. P.* 505 [1873]) die Anwendung eines Doppelsalzes von Na_2SO_4 und $CuSO_4$ und später (1875) die Anwendung eines Gemisches von Natriumchlorid und Kupfersulfat vorgeschlagen hatte. Nach Ph. Ellinger (*D. R. P.* 423542 [1926]) soll durch vorherige Bestrahlung des $CuCl_2$ mit Röntgenstrahlen bzw. durch Bestrahlung des Katalysators mit Radiumstrahlen während des Versuches die Ausbeute an Chlor gesteigert werden können.

B. Die Magnesia-Manganit-Verfahren.

Zwecks besserer Ausnutzung der Salzsäure bei seinem Braunsteinregenerierungsverfahren hatte Weldon (*E. P.* 2389 [1871], 317 und 2044 [1872]) dieses modifiziert:

Die sauren Manganlaugen wurden mit Magnesit gesättigt, die geklärte Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand im Luftstrom erhitzt, wobei freies Chlor und etwas *HCl* entwich und schwarzes Magnesiummanganit zurückblieb, welches ebenso wie der Weldon-Schlamm zur Chlordarstellung verwendet wurde. Das Verfahren wurde später (1881–1883) durch Weldon verbessert, schließlich aber aufgegeben, da es sich zeigte, daß man mit Magnesia ohne Gegenwart von Mangan arbeiten kann (vgl. das Weldon-Péchiney-Verfahren S. 229). Ähnliche Vorschläge wurden von Townsend (*E. P.* 3483 [1874]; *Dinglers polytechn. Journ.* 221, 93 [1876]; *Chem.-Ztg.* 5, 198 [1881]) und Bückse (*E. P.* 16320 [1894]; *Jahrber. Chem.* 1896, 516) gemacht, ohne daß diese praktische Bedeutung erlangt hätten.

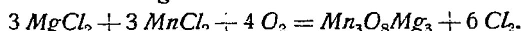
Von größerem Interesse war dagegen ein von De Wilde und Reychler (*D. R. P.* 50155, 51450, 53749 [1889]; *Moniteur* **1890**, 1109; *Jahrber. Chem.* **1890**, 2674) gemachter Vorschlag.

Bei diesem wurde ein Kontaktmaterial verwendet, das durch Erhitzen eines Gemisches von $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ und $MnCl_2 \cdot 4\,H_2O$ dargestellt wurde. Das dabei erhaltene, aus $MgSO_4$, $MnCl_2$ und Magnesiumoxychlorid bestehende Gemisch geht beim Erhitzen unter Luftzutritt in eine poröse, schwarze, aus $MgSO_4$ und $Mn_3O_8Mg_3$ bestehende Masse über, durch welche nun abwechselnd *HCl* (bei 425⁰) und Luft (bei 525⁰) geleitet wurde. Bei der Einwirkung von *HCl* (der Chlorierungsperiode) erfolgt die Reaktion:



$$Mn_3O_8Mg_3 + 16\,HCl = 3\,MgCl_2 + 3\,MnCl_2 + 8\,H_2O + 2\,Cl_2.$$

Das $MgSO_4$ beteiligt sich nicht an der Reaktion; $^1/_4$ des Chlors der Salzsäure wird dabei im *konz.* Zustand entwickelt, während die anderen $^3/_4$ in $MgCl_2$ und $MnCl_2$ übergehen. Der Rückstand wurde nun etwas höher erhitzt (525⁰) und mit trockener Luft behandelt (Oxydationsperiode), wobei die Reaktion erfolgt nach der Gleichung:



$$3\,MgCl_2 + 3\,MnCl_2 + 4\,O_2 = Mn_3O_8Mg_3 + 6\,Cl_2.$$

Das hier zur Entwicklung kommende Chlor ist durch überschüssige Luft stark verdünnt.

Bei der technischen Durchführung des Verfahrens sollten 2 Zersetzer (Deacon-Apparate) verwendet werden, von denen der eine die Chlorierungsphase, der andere die Oxydationsphase durchmacht, so daß der Chlorwasserstoffentwickler kontinuierlich betrieben werden könnte. – In einer von den Erfindern errichteten Versuchsanlage wurde das Verfahren durch Jurisch (*Chemische Ind.* **13**, 364 [1890]; **14**, 151 [1891]) eingehend studiert. Sowohl von diesem als auch nach den Ergebnissen einer Laboratoriumsuntersuchung von Lunge und Wegeli (*Ztschr. angew. Chem.* **11**, 1097 [1898]) wurde das Verfahren günstig beurteilt. Es wurde später von der United Alkali Co., Widnes, übernommen und weiter durchgearbeitet, vgl. De Wilde, Reychler und Hurter (*E. P.* 20284 [1892]). Im Großbetrieb dürfte es aber kaum durchgeführt worden sein, wenigstens teilte einer der Erfinder (De Wilde) dem Verfasser vor Jahren mit, daß ihm selbst darüber nichts bekannt wäre.

C. Verschiedene Vorschläge zur Chlordarstellung (mit Verwendung von Schwermetallverbindungen) aus Chloriden und Luft.

Wird $MnCl_2$ in trockenem Luftstrom erhitzt, so wird es unter Chlorabgabe in ein MnO_2 enthaltendes Oxyd umgewandelt, das beim Erhitzen mit *HCl* wieder *Cl* und $MnCl_2$ gibt. Darauf beruhen Vorschläge von Barrow (*E. P.* 485 [1856]); Tessié Du Motay (*E. P.* 470 und 2232 [1871]; *Dinglers polytechn. Journ.* 205, 356 [1872]) und Weldon (*E. P.* 4079 und 5868 [1883]). Die Darstellung von Chlor aus $MnCl_2$ und Fe_2O_3 wurde von Mac Farlane (1884), Burns (1886), Bramley (1887) vorgeschlagen, ferner aus $FeCl_2$ von Thibierge u. a. – Zahlreiche Vorschläge, wie von Longmaid (1845), Mac Farlane (1863) u. a. beschäftigen sich mit der Abröstung von schwefelhaltigen Erzen mit *NaCl* bei Gegenwart von überschüssiger Luft. Erwähnt sei auch ein Vorschlag

von A. CLEMM (*D. R. P.* 115 250 [1899]; *Chem. Ztrlbl.* **1900**, II, 1222) über die Darstellung von Chlor gemäß der Reaktion:



$$2\,NaCl + SO_2 + O_2 = Na_2SO_4 + Cl_2,$$

wobei das $NaCl$ mit Ton oder Gips vermischt werden soll, um das Schmelzen zu vermeiden. Eine praktische Bedeutung kam diesen Verfahren nicht zu. Vgl. auch ZELLSTOFF-FABRIK WALDHOF und ERWIN SCHMIDT (*F. P.* 607 483 [1925]; *Chem. Ztrlbl.* **1926**, II, 1781) über die Darstellung von Chlor und Sulfat aus Alkalichloriden und SO_3 und Luft.

D. Die MONDschen Nickel- und Magnesiaverfahren.

(Aus NH_4Cl [bzw. HCl] und Luft.) Um das in den Mutterlaugen beim Ammoniaksodaprozeß enthaltene Ammoniumchlorid unter Rückgewinnung des Ammoniaks und gleichzeitiger Abscheidung und Verwertung des Chlors zu verarbeiten, schlug LUDWIG MOND (*E. P.* 8308 [1886]; *D. R. P.* 40685 und 73716; *B.* **20**, 752 [1887]) ein katalytisches Verfahren vor, das auf der Verwendung von auf Bimsstein niedergeschlagenem Nickeloxyd beruht (Nickelverfahren).

Das NH_4Cl sollte über das erhitzte Kontaktmaterial geleitet werden, wobei HCl absorbiert wird, NH_3 weggeht und aufgefangen werden kann. Die günstigste Temperatur für die Absorption des HCl ist nach Untersuchungen von LUNGE und MARMIER (a. a. O.) etwa 450°. In der zweiten Phase, der Oxydationsperiode, die am günstigsten zwischen 600—650° verläuft, wird Luft über das Kontaktmaterial geleitet, wobei Abspaltung von Chlor erfolgt, indem das früher gebildete Nickelchlorid zersetzt wird. Bei dieser Temperatur wird aber auch schon Nickelchlorid stark verflüchtigt, auch ist die Umsetzung des HCl zu Chlor unvollständig, so daß das Verfahren (bei Anwendung auf HCl) gegenüber dem DEACON-Prozeß keine Vorteile aufwies. Nach einer Mitteilung von LANGER, dem Mitarbeiter MONDs (vgl. *B.* **43**, 3671 [1910]), erlitten bei Versuchen im größeren Maßstabe die angewendeten Nickeloxydpillen nach einiger Zeit einen Zerfall, so daß die anfänglich günstigen Ausbeuten unbefriedigend wurden. Die Untersuchung ergab, daß sich in den Pillen Kohlenstoff abgeschieden hatte, der aus d m Kohlenoxyd der inerten Gase stammte, die zur Verdrängung des Ammoniaks aus den Retorten verwendet wurden. Diese Beobachtung führte in der Folge zur Entdeckung des Nickelcarbonyls und zur Ausarbeitung des MONDschen Nickelextraktionsverfahrens.

Während dem MONDschen Nickelchlorverfahren kein Erfolg beschieden war, erwies sich das für den gleichen Zweck von MOND und ESCHELMANN (*E. P.* 17273 [1887]; *B.* **21**, 76 [1888]) ausgearbeitete „Magnesiaverfahren" als technisch durchführbar.

Das durch spätere Patente (vgl. besonders *D. R. P.* 54540; *E. P.* 2575 [1889]) ausgestaltete Verfahren wurde mit Verwendung einer Kontaktmasse durchgeführt, die aus einer Mischung von Magnesia, Kaolin und Ätzkalk und einer KCl-Lösung in Form von Pillen mit 12 *mm* Durchmesser hergestellt wurde.

Das Ammoniumchlorid wurde aus den Ammoniaksodamutterlaugen durch Ausfrieren gewonnen und durch ein $ZnCl_2$-Bad in einem mit Antimon oder einer Legierung desselben ausgekleideten gußeisernen Kessel verdampft. Der Dampf wurde durch 350° heiße Leitungen aus mit Antimon oder Tonkacheln gefüttertem Gußeisen in vertikale Zylinder aus feuerfestem Material geführt, die mit dem Kontaktmaterial gefüllt sind und auch von außen erforderlichenfalls geheizt werden können. Vor dem Einlassen des Salmiakdampfes ließ man einen heißen Strom von inerten Gasen in den Zylinder eintreten, bis die Temperatur des Kontaktmaterials auf 350° gestiegen ist. Nun wurde Salmiakdampf eingeführt, wobei HCl vom Kontaktmaterial zurückgehalten wird, während aus dem Apparat unten NH_3 entweicht und in Absorptionsapparaten aufgefangen wird. War genügend Salmiakdampf durchgetreten, so wurde die Zuleitung abgestellt, die Pillen auf 500—550° gebracht und durch Schwefelsäure getrocknete, durch einen Winderhitzer auf 800—1000° erhitzte Luft eingeführt. Das in der Chlorierungsperiode gebildete $MgCl_2$ wird dabei zersetzt, und es entweicht ein Gas mit 7—10% Chlor. Nach Entfernung desselben läßt man in den Apparat kalte inerte Gase oder Luft eintreten, bis die Temperatur wieder so weit gesunken ist, daß man wieder NH_4Cl-Dampf einleiten kann.

Über die bei Durchführung des Verfahrens gemachten Erfahrungen sind verschiedene Mitteilungen erschienen: Vgl *Chemische Ind.* **15**, 466 [1892]; QUINCKE (ebenda **16**, 10 [1893]; ferner ebenda **16**, 63 [1893]) und R. HASENCLEVER (ebenda S. 372). Nach QUINCKE liegen die Schwierigkeiten des Verfahrens in dem sehr großen Brennstoffverbrauch, den großen Anlage- und Reparaturkosten und der Notwendigkeit der häufigeren Erneuerung des Kontaktmaterials. Eine Laboratoriumsuntersuchung über das Verfahren wurde von LUNGE und WEGELI (*Ztschr. angew. Chem.* **11**, 1121 [1898]) durchgeführt. Die thermochemischen Verhältnisse wurden von TOWNSEND (Engineering **24**, III [1893]) besprochen. MOND (*Journ. Soc. chem. Ind.* **15**, 715 [1896]) gab an, daß das Verfahren seit längerer Zeit mit gutem Erfolg in Winnington in Betrieb steht. Es ist aber später doch aufgegeben worden; vgl. LANGER (a. a. O.).

Zur Verwertung des Chlors der Mutterlaugen der Ammoniaksodafabrikation wurden auch noch viele andere Vorschläge gemacht, die aber sämtlich zu keiner praktischen Anwendung führten. Vgl. diesbezüglich GMELIN-FRIEDHEIM (Handb. d. anorg. Chemie, 7. Aufl. **I**, Abt. 2, S. 53 und 414) Ein neuerer Vorschlag von WHITEHOUSE (*D. R. P.* 202 350 [1907]; *Chem. Ztrlbl.* **1908**, II, 1393), der zwecks Vermeidung der Übelstände beim Nickel- und Magnesiaverfahren die Oxyde und Oxychloride der seltenen Erden verwenden will, ist eine Wiederholung des früher erwähnten (vgl. S. 226) Patentes

von DITZ und MARGOSCHES (für NH_4Cl als Ausgangsmaterial modifiziert) und ist praktisch nicht verwendet worden. Eine in den letzten Jahren vorgeschlagene und wohl auch schon durchgeführte Lösung der Frage besteht darin, daß das in die Fabrikation ständig eingeführte, synthetisch erzeugte Ammoniak aus den Mutterlaugen als NH_4Cl gewonnen und dem Verkauf zugeführt wird. Vgl. Näheres Bd. I, 432.

E. Darstellung von Chlor aus Chlorcalcium.

$CaCl_2$ wird bei verschiedenen Prozessen der Großindustrie (WELDON-Verfahren, Ammoniaksoda- und Kaliumchloratfabrikation) in großen Mengen in den Ablaugen erhalten. Besonders seitens der Ammoniaksodaindustrie wurden die größten Anstrengungen gemacht, das Problem der Verwertung des $CaCl_2$ der Ablaugen für die Chlordarstellung zu lösen, um die in dieser Hinsicht vorhandene Überlegenheit des LEBLANC-Prozesses zu überwinden, ohne daß ein befriedigendes Resultat erreicht worden wäre. Die Zersetzung des (aus den Ablaugen durch Eindampfen gewinnbaren festen) $CaCl_2$ durch Erhitzen im Luftstrom bedarf sehr hoher Temperaturen und ist selbst dann meist unvollständig.

Am intensivsten hatte sich mit dem Problem SOLVAY (*D. R. P.* 1185 [1877] und weitere Patente bis *D. R. P.* 50342 [1889]) beschäftigt, der $CaCl_2$ unter Zusatz von Sand, Ton u. s. w. unter verschiedenen Verhältnissen im Luftstrom erhitzte. Diese Vorschläge führten ebensowenig zu einem Erfolge wie die von BRAMLEY, TAQUET (1885), ESCHELLMANN (1881). Andere Vorschläge bezweckten, das $CaCl_2$ zunächst in das leichter zersetzliche $MgCl_2$ überzuführen, wie z. B. nach SCHAFFNER und HELBIG durch Behandlung der Ablaugen mit MgO und Kohlensäure; das $MgCl_2$ sollte dann auf Cl verarbeitet werden. Vgl. auch WELDON (*Dinglers polytechn. Journ.* **211**, 245 [1874]; **256**, 368; **257**, 112 [1885]); LUNGE (Sodaindustrie **3**, 445 [1909]); GMELIN-FRIEDHEIM (a. a. O., S. 54); N. CARO (Darstellung von Chlor und Chlorwasserstoff, Berlin 1893).

F. Aus Magnesiumchlorid.

Schon nach den thermochemischen Verhältnissen ist die Zerlegung von $MgCl_2$ (durch Wasserdampf oder durch Luftsauerstoff) leichter und mit geringerem Brennstoffaufwand durchführbar als die des $CaCl_2$. Die Darstellung von Chlor aus $MgCl_2$ war besonders für die Staßfurter Kaliindustrie von Interesse, da ihre Endlaugen von der Carnallitverarbeitung (auf KCl) ungeheure Mengen $MgCl_2$ (jährlich etwa 800 000 *t*) enthalten und größtenteils unverwertet in die Flüsse gelangen.

Über die Verfahren zur Darstellung von Chlor aus $MgCl_2$ vgl. N. CARO (a. a. O.), KOSMANN (Darstellung von Chlor und Chlorwasserstoffsäure aus Chlormagnesium, Berlin [1891]), ESCHELLMANN (*Chemische Ind.* **12**, 2 [1889]) sowie LUNGE (Sodaindustrie **3**, 447 [1909]). – Die ersten Vorschläge bezweckten die Darstellung von Chlor durch Erhitzen von $MgCl_2$ unter Zusatz von Manganverbindungen (vgl. bei Magnesia-Manganit-Verfahren, S. 227).

Ein von WELDON-PÉCHINEY unter Mitwirkung von BOULOUVARD ausgearbeitetes Verfahren (*D. R. P.* 30841 [1884] bis 45724 [1887]) wurde von J. DEWAR (*Journ. Soc. chem. Ind.* **6**, 785; *Jahrber. Chem.* 1887, 2541) näher beschrieben. Es bestand darin, daß ein auf bestimmte Art dargestelltes und getrocknetes Magnesiumoxychlorid in einem aus 4 schmalen, dickwandigen Kammern bestehenden Ofen, der vor der Beschickung durch einen transportablen Regeneratorbrenner angeheizt wird, im Luftstrome erhitzt wird. Dabei entweicht ein Chlor (und etwas HCl) enthaltendes Gas. Das Verfahren wurde einige Zeit in Salindres (Frankreich) für die Verwertung der Mutterlaugen der Meersalinen angewendet, stand dann vorübergehend auch in der Ammoniaksodafabrik in Szakowa (Galizien) in Betrieb, wobei das $CaCl_2$ der Ablaugen nach dem SCHAFFNER-HELBIGschen Verfahren in $MgCl_2$ umgewandelt wurde (s. o.). Das erzeugte Chlor wurde zur Darstellung von Kaliumchlorat verwendet.

Auch in 2 Kaliwerken des Staßfurter Gebiets soll das Verfahren (oder ein diesem ähnliches) in Betrieb gestanden haben, wurde aber auch dort schließlich aufgegeben. Doch dürfte noch in Leopoldshall durch Zersetzung von Magnesiumoxychlorid (unter Mitwirkung von Wasserdampf) in Schacht- oder Muffelöfen Salzsäure hergestellt werden. Nach einem Vorschlage von K. HEPKE (*D. R. P.* 278 106 [1913]) soll das Verfahren in einem kontinuierlich arbeitenden Drehofen durchgeführt werden. Vgl. darüber BARTH (*Ztschr. angew. Chem.* **30**, I, 55 [1917]) und LEPSIUS (ebenda **31**, I, 93 [1918]). Näheres s. bei Salzsäure.

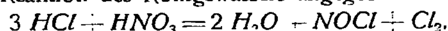
Über sonstige einschlägige Vorschläge vgl. die angegebene Literatur sowie die Angaben in GMELIN-FRIEDHEIM (a. a. O., S. 54), auch über jene Verfahren (von SOLVAY, SCHLÖSING u. a.), welche die Darstellung eines wasserfreien $MgCl_2$ und seine Zerlegung durch Luftsauerstoff bezweckten. Nach einem Vorschlage von M. LANDECKER und L. WEISS (*D. R. P.* 223 169 [1908]; *Chem. Ztrlbl.* **1910**, II, 346) soll man zur Herstellung von Chlor aus $MgCl_2$ (oder $CaCl_2$) diese mit Lösungen von Borsäure oder löslichen sauren Phosphaten der Erdalkalien oder des Magnesiums versetzen und die Lösungen durch eine Düse in fein verteiltem Zustande in erhitzte Gefäße spritzen. Bei der rasch und vollständig verlaufenden Reaktion entsteht Salzsäure. Um Chlor herzustellen, muß Braunstein zugesetzt werden, wobei ein hochkonzentriertes Chlor erhalten werden soll. – Nach DIEFFENBACH und MOLDENHAUER – vgl. REUSCH (*Chem.-Ztg.* **35**, 308 [1911]) – soll man eine vollständige Zersetzung von $MgCl_2$ (oder Oxychlorid) dann erzielen, wenn man die Substanz im staubfeinen Zustande der Zersetzung durch einen Luftstrom unterwirft und die Temperatur auf 700–800° erhält.

Die Reaktion: $2\,MgCl_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,MgO + 2\,Cl_2$ ist ein umkehrbarer Vorgang, der von HABER und TOLLOCZKO (*Ztschr. anorgan. Chem.* **41**, 407; *Chem. Ztrlbl.* **1904**, II, 1364), HABER und FLEISCHMANN (*Ztschr. anorgan. Chem* **51**, 336; *Chem. Ztrlbl* **1907**, I, 214), MOLDENHAUER (*Ztschr. anorgan. Chem.* **51**, 369; *Chem. Ztrlbl.* **1907**, I, 215), HABER (*Chem.-Ztg.* **36**, 757 [1906]; *Ztschr. anorgan. Chem.* **52**, 127; *Chem. Ztrlbl.* **1907**, I, 449) näher studiert worden ist.

Chlordarstellung aus Salzsäure (oder Chloriden) und Salpetersäure (oder Nitraten und Schwefelsäure).

Die ersten in dieser Richtung gemachten Vorschläge von WATT und TEBUTT (1838) sowie von BINKS (1839) hatten keinen technischen Erfolg, wohl aber ein von DUNLOP (*E. P.* 11624 [1847]) angegebenes Verfahren, gemäß welchem Natriumnitrat mit Kochsalz und Schwefelsäure erhitzt und das Gasgemenge durch H_2SO_4 von den Stickstoffoxyden und durch Wasser von Salzsäure befreit wird. Das Verfahren wurde in der TENNANTschen Fabrik längere Zeit durchgeführt.

Dieses sowie andere Salpetersäure-Chlor-Verfahren wurden von LUNGE und PELET (*Ztschr. angew. Chem.* 8, 3 [1895]) im Laboratorium untersucht. Sie beruhen sämtlich auf der von H. GOLDSCHMIDT (*A.* **205**, 372 [1870]) für die Reaktion des Königswassers angegebenen Gleichung:



$$3\,HCl + HNO_3 = 2\,H_2O + NOCl + Cl_2,$$

wobei das Nitrosylchlorid (in Berührung mit Wasser) weiter in HCl und HNO_2 zerfällt. Die nitrosen Gase wurden von mäßig *konz.* Schwefelsäure (als Nitrose) zurückgehalten, und das Chlor konnte dann (nach Entfernung der Salzsäure) zur Chlorkalkdarstellung dienen.

Nach einem Verfahren von TAYLOR (*E. P.* 13025 [1884]; vgl. auch *Chemische Ind.* **14**, 361 [1891]) soll HCl in einen Turm, der mit kalter, *konz.* Salpetersäure gespeist wird, geleitet, das dort entstehende Gemenge von Cl, $NOCl$, N_2O_3, N_2O_4 in *konz.* Schwefelsäure, das Endgas (HCl und Cl) wieder in HNO_3, von dort in H_2SO_4 geführt und dies so lange fortgesetzt werden, bis fast reines Chlor entstanden ist. Aus der abfallenden Nitrose soll die Salpetersäure regeneriert werden. In anderer Weise wurden bei den Verfahren von G. und E. DAVIS (1890) und WALLIS (vgl. *Jahrber. Chem.* **1893**, 302; **1894**, 387; **1897**, 479) die Reaktionen durchzuführen versucht. Auch diese Verfahren wurden von LUNGE und PELET untersucht.

In diese Gruppe von Verfahren gehören noch zahlreiche andere (meist patentierte) Vorschläge, bezüglich deren auf die ausführliche Darstellung von LUNGE (Sodaindustrie 3, 425 ff. [1909]) hingewiesen sei. Die Regenerierung der Salpetersäure aus der Nitrose wurde auch von LUNGE und PELET untersucht, und diese Arbeiten führten zu dem Ergebnis, daß die Salpetersäureverluste keineswegs so groß seien, um die Anwendung der Salpetersäure zur Chlorfabrikation auszuschließen. Man kann jedenfalls bei diesen Verfahren aus der Salzsäure viel mehr Chlor als bei den anderen im großen ausgeübten Verfahren erhalten. Nach dem *Ö. P.* 58734 des ÖSTERR. VEREINS FÜR CHEMISCHE UND METALLURGISCHE PRODUKTION in Aussig gelingt es, die Darstellung von Chlor aus Salzsäure oder Chloriden mittels Salpetersäure zu vereinfachen, wenn man zur Spaltung von $NOCl$ Wasser bei Gegenwart von Luft verwendet. Vgl. auch JUL. BAUMANN (*Chem.-Ztg.* **44**, 677 [1920]) und SINGER (ebenda **45**, 8 [1921]). Bei der Reaktion zwischen Salpetersäure – Salzsäure entsteht ein Gemisch von $NOCl$ und Cl, welche Gase in Gegenwart von Wasser unter Rückbildung von HNO_3 neben HCl reagieren, wodurch die Ausnutzung dieser Reaktion zur Chlordarstellung erschwert wird. Im *D. R. P.* 440 334 [1927] wird nun ein Verfahren zur Trennung von Nitrosylchlorid und Chlor beschrieben. Das Gasgemisch wird in Anwesenheit einer mindestens 36° *Bé* starken HNO_3 zwecks Überführung des $NOCl$ in flüssigem Zustand auf wenigstens 20° und höchstens 30° gekühlt, wobei das Chlor ungelöst und gasförmig bleibt.

Sonstige Chlordarstellungsverfahren.

Eine große Anzahl von Vorschlägen wurde gemacht, um Chlor mit Hilfe von Salpetersäure und Braunstein herzustellen, wie von GATTY (1857), SCHLÖSING (1862), DOW und TELFER (1875) u. a. Das von SCHLÖSING (*Compt. rend. Acad. Sciences* **55**, 284; *Jahrber. Chem.* **1862**, 659) vorgeschlagene Verfahren wurde von LUNGE und PRET (*Ztschr. angew. Chem.* **6**, 99 [1893]) genauer untersucht.

Nach anderen Vorschlägen sollte die Oxydation der Salzsäure mittels Manganate oder Permanganate (CONDY [1866], BALMAIN [1869], TESSIÉ DU MOTAY [1871, 1873] u. a.) oder mittels Chromate (MAC DOUGAL und RAWSON [1848], SHANKS [1858] u. a.) oder mittels Pb_3O_4 (ROBINSON [1830]) durchgeführt werden. Allen diesen Vorschlägen kommt keine praktische Bedeutung zu. Näheres darüber: LUNGE (Sodaindustrie **3**, S. 439 ff.); GMELIN-FRIEDHEIM (a. a. O., S. 53 ff.).

Gelegentlich wurde Chlor auch aus Salzsäure und Chloraten hergestellt gemäß: $KClO_3 + 6\,HCl = 3\,Cl_2 + KCl + 3\,H_2O$. Bei der indirekten Darstellung von Chlorat (durch Einleiten von Cl in alkalische Flüssigkeiten) können die nach der Krystallisation der Hauptmenge des Chlorates erhaltenen, noch chlorathaltigen Mutterlaugen mit Salzsäure destilliert werden Das hierbei entwickelte Chlor wird wieder zur Chloraterzeugung verwendet. — Während des Krieges hat man in Frankreich größere Mengen Chlor durch Zersetzung von elektrolytisch erzeugtem Natriumchlorat hergestellt. Um Explosionen zu vermeiden, hat man von Anfang an bei Temperaturen von 95 – 100° in Gegenwart eines großen Überschusses von Salzsäure gearbeitet (E. DUFILHO, Bull. soc. pharm. Bordeaux **63**, 41 [1925]; *Chem. Ztrlbl.* **1926**, I, 2550). – Nach *D. R. P.* 403 085 [1924] der CHLORITE A. G., Berlin, werden für Bleich-, Desinfektions-, Chlorierungszwecke Gemische von trockenem Chlorat, trockenem Chlorid und einem wasserfreien sauren Salz, wie z. B. $Na_2S_2O_7$, vorgeschlagen, die bei Zutritt von Wasser Chlor abgeben.

Zur Abscheidung von Chlor aus chlorhaltigen Gemischen soll nach TH. GOLDSCHMIDT (*D. R. P.* 206 104 [1907]; *Chem. Ztrlbl.* **1909**, I, 959) das chlorhaltige Gas durch flüssiges $SnCl_4$ geleitet werden; dieses und das Gas werden dabei auf –20° abgekühlt, das Gasgemisch auf etwa 1,3 *Atm.* komprimiert. Nach erfolgter Absorption wird die Flüssigkeit erhitzt oder vermindertem Druck ausgesetzt. – Nach L. LÖWENSTEIN (*D. R. P.* 230 358; *Chem Ztrlb*. **1911**, I, 358) soll Zinnchloriddampf im Gemisch mit Sauerstoff erhitzt werden; dabei entwickelt sich soviel Wärme, daß die Reaktion von selbst weitergeht. Wahrscheinlich erfolgt die Reaktion nach der Gleichung: $SnCl_4 + O_2 = SnO_2 + 2\,Cl_2$. Bei Anwendung von Luft ist das ausströmende Chlor durch Stickstoff verdünnt. – Zur ununterbrochenen Herstellung von Chlorlösungen wird von A. REGNOUF DE VAINS (*D. R. P.* 412 272 [1925]) ein

Verfahren vorgeschlagen. Zur Bereitung von Chlorwasser für die Zwecke der Wassersterilisation vgl. *I. G.* (*D. R. P.* 429 037 [1926]); Verfahren zum Lösen von flüssigem Chlor in Flüssigkeiten vgl. G. ORNSTEIN (*D. R. P.* 402 149 [1924], 437 689 [1926] und 443 683 [1927].

Analytisches. Der Nachweis von freiem Chlor kann durch seine Farbe und den charakteristischen Geruch, in sehr kleinen Mengen durch ein mit Jodkalium-Stärkelösung befeuchtetes Papier (Bläuung) erfolgen (doch muß berücksichtigt werden, daß auch *Br*, Ozon und andere Substanzen die Bläuung hervorrufen). Die quantitative Bestimmung kann gewichtsanalytisch nach Reduktion des Chlors zu *HCl* oder Chlorid mittels $AgNO_3$ erfolgen. — Für die maßanalytische Bestimmung wird das Chlor entweder durch eine *KJ*-Lösung absorbiert und das freigewordene Jod mit Thiosulfatlösung titriert; oder es erfolgt die Absorption durch überschüssige Kaliumarsenitlösung, deren Überschuß mittels Jodlösung bestimmt wird. Auch mittels Natriumcarbonatlösung kann das Chlor absorbiert werden. Literatur: GMELIN, 8. Aufl. Chlor, S. 79. — Vgl. auch S. 224 die Angaben beim DEACON-Verfahren über die Bestimmung von *HCl* neben Chlor.

Verwendung. Der weitaus größte Teil des erzeugten Chlors wird zur Darstellung der technischen Chlorprodukte, hauptsächlich Chlorkalk, ferner der Chlorate und Bleichflüssigkeiten (Hypochlorite) verwendet. Außerdem kommt das Chlor als flüssiges Chlor (vgl. Gase, komprimierte) in den Handel. Für manche Zwecke, besonders in der Cellulose- und Papierfabrikation für die Herstellung der Bleichlaugen, hat in einigen Ländern in den letzten Jahren das in Kesselwagen billig gelieferte flüssige Chlor den Chlorkalk stark zurückgedrängt. Vgl. z. B. hinsichtlich Amerika *Chemische Ind.* **1927**, 533. In Deutschland wird etwa ein Drittel des produzierten Chlors verflüssigt. Vgl. J. BILLITER (*Ztschr. Elektrochem.* **33**, 353 [1927]).

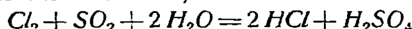
Über das Bleichen von Rohcellulose mit freiem Chlor vgl. WAENTIG (*Chem.-Ztg.* **52**, 479 [1928]). — Für Desinfektionszwecke und zur Sterilisierung von Wasser hat man früher hauptsächlich Chlorkalk verwendet, während man in den letzten Jahren auch hierfür (für Trinkwasser, Wasser für Hallenbäder, für Abwässer) vorwiegend Chlor verwendet. Die Chlorung des Wassers wurde 1912 in Amerika eingeführt. Anfangs 1926 wurden dort bereits rund 70% des gesamten Trinkwassers gechlort. In Nordamerika wird flüssiges Chlor von mehr als 6000 Orten zum Desinfizieren von Wasser verwendet. Auch die Chlorung von Abwässern zwecks Beseitigung von Geruch- und Fäulniswirkung, Desinfektion, Beseitigung von Wasseralgen hat bereits ausgedehnte Anwendung gefunden. Vgl. ORNSTEIN (*Chem.-Ztg.* 52, 480 [1928]; *Ztschr. angew. Chem.* **39**, 1035 [1926]) **41**, 646 [1928]); ED. MERKEL (ebenda 646); MEINGART (*Chem.-Ztg.* 52, Fortschrittsberichte 49 [1928]), ferner auch KÜENZI und GUBELMANN (*Chem. Ztrlbl.* **1927**, II, 1382), R. GRASSBERGER und F. NOZISZKA (*Chem. Ztrlbl.* **1927**, II, 2701), K. BAUER, F. NOZISZKA, O. STÜBER (Abhandlungen aus dem Gebiete der Hygiene, H. 1 [1928]), W. OLSZEWSKI (*Chem.-Ztg.* 52, 141 [1928]), L. W. HAASE (*Chem. Ztrlbl.* **1928**, I, 3104), M. DÜGGELI (ebenda **1928**, II, 94).

Die Verwendung von Chlor zur Darstellung verschiedener anorganischer und organischer Chlorverbindungen wurde in steigendem Maße durchgeführt, um der sich stark fühlbar machenden Überproduktion an Chlor (vgl. S. 212) zu begegnen. Vgl. z. B. ASKENASY (*Ztschr. angew. Chem.* **20**, 1166 [1907]); F. ULLMANN (*Chemische Ind.* **31**, 405 [1908]); J. T. CONVAY (*Trans. Amer. elektrochem. Soc.* **49**). So wird das Chlor zur Darstellung von Chloral, Chloressigsäure, chlorierten Benzol- und Naphthalinderivaten, Chlorpikrin, chlorhaltigen Farbstoffen, Tetrachlorkohlenstoff, Acetylenchloriden, s. Bd. **I**, 155, Phosgen, Chlorschwefelverbindungen verwendet. Während des Krieges sind große Mengen Chlor im Gaskampf (als Bombenchlor und zur Herstellung anderer Gaskampfstoffe) verwendet worden.

In den letzten Jahren hat auch die Verwendung von Chlor zum Aufschluß von Holz und anderen cellulosehaltigen Rohstoffen (besonders aus Espartogras) für die Herstellung von Cellulose eine gewisse Bedeutung erlangt. Das schon vor mehr als 20 Jahren von KELLNER vorgeschlagene Verfahren ist besonders in Italien industriell ausgebildet worden. Vgl. J. BILLITER (*Ztschr. Elektrochem.* **33**, 353ff [1927]), ferner G. CONSIGLIO (*Papierfabrikant* **24**, 785 [1926]); H. WENZL (ebenda **24**, 809 [1926]) und P. WAENTIG (ebenda **25**, 144 [1927]). S. Näheres bei Cellulose, Bd. **III**, 144.

Chlor findet ferner Anwendung bei der Bromgewinnung (vgl. Brom, Bd. **II**, 667) aus den Kaliendlaugen, dann als Oxydationsmittel, wie z. B. nach einem (älteren) Verfahren zur Darstellung von Ferricyankalium. Relativ große Mengen Chlor werden zur Herstellung von Zinnchlorid (s. d. unter Zinnverbindungen) für die Seidenbeschwerung verwendet. In ausgedehntem Maße findet Chlor zur Entzinnung von Weißblechabfällen Verwendung. Auch Quecksilber-, Silicium-, Aluminiumchlorid (dieses für den Crackprozeß) werden hergestellt. Auch Zinkchlorid soll nach *A. P.* 1 314 715 in großem Umfange aus *Zn* und *Cl* hergestellt werden (*Ztschr. angew. Chem.* **39**, 865 [1926]). Ferner wird Chlor zur Chlorierung von Erzen und (früher mehr als gegenwärtig) für die Goldgewinnung verwendet.

Von Interesse sind auch die Vorschläge zur Überführung von Chlor in Salzsäure (vgl. S. 208). Vorschläge, bei welchen gleichzeitig Schwefelsäure gewonnen werden soll, wurden z. B. von W. HÄHNER (1854), MASSON (1902) und von ASKENASY und MUGDAN (1903) gemacht. Das letzterwähnte, dem *Consortium* patentierte Verfahren, das auch auf der Reaktion:



$$Cl_2 + SO_2 + 2\,H_2O = 2\,HCl + H_2SO_4$$

beruht, wurde von A. COPPADORO (L'Ind. Chim. **1910**, H. 2–5; *Chem.-Ztg.* **34**, Rep. 354 [1910]) im kleinen Maßstabe geprüft und für die Verwertung von elektrolytischem Chlor als sehr beachtenswert bezeichnet. Außerdem sind eine Reihe anderer Verfahren zur synthetischen Darstellung von Salzsäure aus Chlor und Wasserstoff vorgeschlagen und zum Teil bereits technisch durchgeführt worden (vgl. auch Bd. **III**, 208). Ein solches Verfahren war bereits vor mehr als 15 Jahren in Italien bei der SOCIETÀ ITALIANA DI ELETTROCHIMICA in der Fabrik BUSSI in Betrieb, auch bei der *BASF* in Anwendung. Auch in Spanien und in Amerika wird Salzsäure aus Chlor und Wasserstoff hergestellt. – Für Italien hat die Herstellung von Salzsäure aus Elektrolytchlor auch mit Hinsicht auf das dort bearbeitete Problem, Leuzite mittels derart synthetisch erzeugter Salzsäure aufzuschließen, Bedeutung. In Italien wird ferner das Chlor auch zur Erzeugung von Kupferchlorid und Kupferoxychlorid verwendet; letzteres wird in großen Mengen von der Landwirtschaft zur Vertilgung von Schädlingen gebraucht. Vgl. *Chem.-Ztg.* **38**, 865 [1914]. – In Amerika wird Chlor auch zum Bleichen von Mehl und in der Petroleumraffinerie benutzt. Über das Bleichen von Fettsäuren mittels Chlors (oder *HOCl* oder ihrer Salze) vgl. WELTER, *Chem. Ztrlbl.* **1928**, I., 1113. Über die von OCHI vorgeschlagene Anwendung zur Saftreinigung in der Zuckerfabrikation vgl. O. SPENGLER und R. WEIDENHAGEN (Z. Ver. D. Zuckerind. **1927**, 119; *Chem. Ztrlbl.* **1927**, I. 2245). Über die Lackbleichung durch Chlor vgl. VENUGOPALON (J. Indian Inter. Science Serie A. 17, *Chem. Ztrlbl.* **1928**, I. 2875). Über die Verwendung von verdünntem Chlor als Heilmittel vgl. S. 209. — Im Laboratorium findet das Chlorgas auch vielfache Verwendung, wie z. B. zur Aufschließung von Erzen, für Oxydations- oder Chlorierungszwecke, dann als Bleichmittel (in Form von Chlorwasser) speziell für Paraffinschnitte auf dem Objektträger.

Nach D. A. PRITCHARD (*Chemische Ind.* **49**, 673 [1926]) betrug die Gesamtleistungsfähigkeit aller Fabriken in den Vereinigten Staaten und Canada etwa 185 000 *t* Chlor im Jahre 1925, die aber nicht voll ausgenutzt wurden. 46 000 *t* flüssiges Chlor wurden 1925 hergestellt. Der Verbrauch an Chlor in obigen Ländern verteilt sich auf folgende Industrien: Papierindustrie 65%, Textilindustrie 22%, sanitäre Zwecke 10%, chemische Industrie 3%. – In den Vereinigten Staaten betrug 1925 der Gesamtverbrauch an Chlor etwa 125 000 *t*, der Verbrauch an flüssigem Chlor 1926 etwa 65 000 *t* (MEINGAST, *Chem.-Ztg.* 52; Fortschrittsberichte 49 [1928]).

In Frankreich wurden etwa 25 000 *t* Chlor elektrolytisch gewonnen. (*Chemische Ind.* 38, 610 [1925]) und 1927 162,8 *t* im Werte von 200 000 Fr. ausgeführt.

In Deutschland sollen 1913 etwa 20 000 *t* Chlor in der organisch-chemischen Industrie benutzt und 1927 etwa 100 000 *t* Elektrolyt-Chlor erzeugt worden sein.

Literatur: G. LUNGE, Handbuch der Sodaindustrie, Bd. 3, Braunschweig [1909]. – GMELIN-FRIEDHEIM, Handbuch der anorganischen Chemie, 7. Aufl., Bd. 2, Abt. **1**; Die Halogene, bearbeitet von HUGO DITZ, Heidelberg [1909] und GMELIN, Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., System-Nummer 6 (Chlor). *Hugo Ditz.*

Chloral, Trichloracetaldehyd, 2,2,2-Trichlor-äthanal-(1), $CCl_3 \cdot CHO$. Die von LIEBIG bereits 1832 anläßlich seiner Versuche über die Einwirkung von Chlor auf Alkohol entdeckte und Chloral genannte Verbindung (*A.* **1**, 189) wurde im Jahre 1848 (*Ann. Chim.* **56**, 123) von DUMAS als Trichloracetaldehyd erkannt. Sie bildet ein farbloses Öl von *D* 1,502 bei 18° (1,4903 bei 22°; 1,5183 bei 0°), welches unzersetzt bei 97,7° siedet (nach KOPP bei 99,6° unter 760 *mm* Druck); *Schmelzp.* – 57,5°. Chloral besitzt einen eigentümlichen süßlichen und zugleich stark stechenden Geruch, schmeckt bitter und beißend und wirkt ätzend auf die Haut. Es reagiert neutral und fällt Silberlösung nicht; es löst sich in Alkohol unter Bildung von Chloralalkoholat, in Wasser unter Bildung von Chloralhydrat, ferner, ohne Veränderung zu erleiden, in Äther und Olivenöl. Chloral löst verschiedene Stoffe leicht auf, so Phosphor, Schwefel, Jod, Brom, und absorbiert etwas Chlorgas mit gelber Farbe. Wird es in nicht ganz reinem Zustande sich selbst überlassen,

so verwandelt es sich in eine feste, weiße Masse, welche ein Polymeres darstellt (Metachloral) (BYASSON, *Jahrber. Chem.* **1880**, 696; vgl. J. BÖESEKEN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **32**, 112 [1913]). An feuchter Luft wandelt es sich langsam in Chloralhydrat um. Erwärmt man es mit wässerigen Alkalien, so zerfällt es in ameisensaures Salz und Chloroform (s. d.). Chloral reduziert ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung. Von rauchender Salpetersäure wird es zu Trichloressigsäure oxydiert, von Zink bei Gegenwart von Salzsäure zu Acetaldehyd reduziert. Wasserstoff liefert bei Gegenwart von Palladium Monochloracetaldehyd (P. BRETEAV, *F. P.* 521 800 [1919]).

Darstellung. Sie erfolgt auch jetzt noch nach dem alten LIEBIGschen Verfahren durch Chlorieren von Alkohol. Hierbei entstehen nach A. BROCHET (*Ann. Chim.* [7] **10**, 332; *Bull. Soc. chim. France* [3] **17**, 228 [1897]) folgende Produkte: $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot OH$ (Dichloräthylalkohol) $\rightarrow$ $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot OC_2H_5$ (Dichloräther) $\rightarrow$ $CHCl_2 \cdot CHCl \cdot OC_2H_5$ (Trichloräther) $\rightarrow$ $CHCl_2 \cdot CH(OH) \cdot OC_2H_5$ (Dichloracetaldehyd-monoäthylacetal) $\rightarrow$ $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot OC_2H_5$ (Chloralalkoholat).

Endprodukt der Reaktion ist also Chloralalkoholat. Es wird durch Behandlung mit *konz.* Schwefelsäure in Chloral übergeführt.

Eine andere Erklärung des Prozesses nimmt folgende Reaktionsserie an: $CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH \rightarrow CH_3 \cdot CHCl \cdot OH$ (Aldehydchlorhydrin) $\rightarrow$ $CH_3 \cdot CHO$ (Aldehyd) $\rightarrow$ $CH_3 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ (Acetal) $\rightarrow$ $CHCl_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ (Dichloracetal) $\rightarrow$ $CCl_3 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ (Trichloracetal) $\rightarrow$ $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot OC_2H_5$.

Als Nebenprodukte bei der Chloraldarstellung wurden außer Äthylchlorid beobachtet: Äthylidenchlorid, Äthylenchlorid, 1,1,2-Trichloräthan (KRÄMER, *B.* **3**, 257 [1870]), Dichloressigsäureäthylester, Trichloräthylalkohol, Chloroform (ALTSCHUL und V. MEYER, *B.* **26**, 2756 [1893]).

Der zur Chlorierung gelangende Alkohol muß absolut sein. Als Chloriergefäße dienen homogen verbleite Eisengefäße oder Hartbleigefäße, am besten solche mit in die Hartbleiwandung homogen eingegossenen Kühl- und Heizschlangen (Verfahren A. HEMPEL, Leipzig, *D. R. P.* 198 442) von 2000—5000 *l* Inhalt. Diese Gefäße werden bis zu $^2/_3$ mit Alkohol gefüllt (Flüssigkeitsanzeiger); das Chlor wird am Boden eingeleitet und durch eine Verteilungsspinne fein verteilt. Es steht unter schwachem Druck; der nicht absorbierte Teil kann durch ein zweites und drittes Chloriergefäß geleitet werden. Man stellt also mehrere Chloriergefäße hintereinander auf und schaltet zwischen dem ersten und zweiten sowie zweiten und dritten einen Rückflußkühler ein; auf diese Weise geht kein Chlor verloren; das abgehende Chlorwasserstoffgas ist chlorfrei und kann in geeigneter Kondensationsanlage als reine Salzsäure gewonnen werden. Die Zuleitung des Chlors wird so eingestellt, daß der Chlorierprozeß im ersten Apparat bei frischer Alkoholfüllung in 2—3 Tagen beendigt wird; es ist dabei folgendes zu beachten:

Erster Tag: Die Temperatur des Alkohols muß zunächst möglichst niedrig gehalten werden; der Apparat wird gekühlt. Am Ende des ersten Tages, also nach 24h, muß das chlorierte Produkt mindestens 25° *Bé* zeigen.

Zweiter Tag: Man läßt die Temperatur allmählich steigen bis auf 50°, stellt also Kühlung ab und heizt, wenn nötig, mit Dampf. Am Ende des zweiten Tages, nach 48h, soll das chlorierte Produkt 35—40° *Bé* zeigen.

Dritter Tag: Temperatur läßt man bis 95° steigen; zeigt das Reaktionsprodukt 49° *Bé*, so ist die Reaktion beendigt.

Durch eine Probe überzeugt man sich von dem Gehalt des Reaktionsgemisches an Chloralalkoholat bzw. an Chloral. Man destilliert 100 cm^3 mit dem gleichen Volum Schwefelsäure von 66° *Bé*; werden dabei mindestens 75% Ausbeute an Rohchloral festgestellt, so beendet man den Chlorierungsprozeß und läßt das rohe Chloralalkoholat in gekühlten Gefäßen erstarren.

Zur Überführung in Chloral wird das krystallinische, meist farblose Produkt in Bleigefäßen mit dem gleichen Volumteil Schwefelsäure von 66° *Bé* in der Kälte gemischt und die Mischung dann sehr langsam angewärmt. Das im Rohchloralalkoholat noch vorhanden gewesene Äthylchlorid destilliert zuerst ab, ebenso entweicht Salzsäuregas; zwischen 70—90° destilliert Äthylalkohol und von 90—98°

Chloral. Die rückständige, schwarzgefärbte Schwefelsäure findet verschiedene Verwendung. Das zwischen 90—98° überdestillierte Rohchloral enthält immer noch Salzsäuregas; es wird deshalb noch ein oder zweimal destilliert, unter Zusatz von etwas Calciumcarbonat und Hindurchleiten der Dämpfe durch einen mit Calciumcarbonatstücken gefüllten Zylinder, welcher zwischen Destillierblase und Kühler angebracht ist.

Man hat mehrfach versucht, die Darstellung des Chlorals zu verbessern. Erwähnt sei das Verfahren von J. A. BESSON in Caen, *D. R. P.* 133 021 [1900], wonach das Reaktionsprodukt zuletzt in dampfförmigem Zustande mit feuchtem Chlor behandelt und das so gewonnene Chlorierungsprodukt mit *konz.* Schwefelsäure gereinigt wird. Das Verfahren soll als Endprodukt kein Chloralalkoholat, sondern nur Chloral selbst und sein Hydrat liefern und ferner eine kontinuierliche Fabrikation ermöglichen. Ob es eine Verbesserung des vorher beschriebenen technischen Verfahrens darstellt, ist zweifelhaft. Es ist anscheinend niemals in der Technik ausgeführt worden.

Es liegt natürlich nahe, den jetzt sehr billigen Acetaldehyd als Ausgangsmaterial für die Fabrikation des Chlorals zu verwenden (vgl. PINNER, *A.* **179**, 25), da ja der Alkohol bei der Chlorierung in irgend einem Stadium des Prozesses zu Aldehyd oxydiert werden muß. Doch ist bislang nur ein Verfahren bekannt geworden, nach dem man ein Gemisch von Aldehyd und Alkohol der Chlorierung unterwirft (SOC. D'ELECTROCHIMIE, D'ELECTROMETALLURGIE ET DES ACIÉRIES ÉLECTRIQUES D'UGINE, Paris, *F. P.* 612 396 [1925]). Hier sind Acetal und Trichloracetal Vorstufen des Chloralalkoholats. Das Verfahren ist wohl noch nicht im großen ausprobiert worden. Nebenbei bemerkt, erhält man auch durch Chlorieren von Acetal selbst in guter Ausbeute Chloral (J. S. REICHERT, J. H. BAILEY und J. A. NIEUWLAND, *Journ. Amer. chem Soc.* 45, 1552 [1923]).

Verwendung. Bei weitem das meiste Chloral wird auf Chloralhydrat (s. u.) weiterverarbeitet. Geringe Mengen dienen zur Herstellung von Derivaten, die als Hypnotica vorübergehend beschränkte Anwendung gefunden haben. So gewinnt man durch Behandlung von Chloral mit Aluminiumchlorid ein festes, polymeres Chloral (E. ERDMANN, *D. R. P.* 139 392), durch Einwirkung von Pyridin ein wasserlösliches Polychloral (S. GÄRTNER, *D. R. P.* 165 984; s. auch *D. R. P.* 170 534), das als „Viferral" in den Handel kam. Durch Behandlung mit Aluminiumalkoholaten gewinnt die *I. G.* aus Chloral Trichloräthylalkohol (*D. R. P.* 437 160; *A. P.* 1 572 742; *E. P.* 251 890 [1926]; MEERWEIN und Mitarbeiter, *A.* **444**, 221 [1925]; s. auch F. NORD, *D. R. P.* 435 728). *Bayer* stellen aus Chloral Trichlorisopropylalkohol, $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ (*D. R. P.* 151 545), her. Durch Kondensation von Chloral mit Formamid erhält man Chloralamid (*Schering, D. R. P.* 50586), mit Isovaleramid Chloralisovaleramid (A. LIEBRECHT, *D. R. P.* 282 267), mit Amylenhydrat Dormiol, mit Acetonchloroform Chloreton (vgl. G. COHN, *Pharmaz. Zentralhalle* **51**, 655, 678 [1910]). Hypnal (*M. L. B.*) ist Chloralhydrat-antipyrin.

Erwähnt sei noch, daß man Anilin mit Chloralhydrat und Hydroxylamin in Isonitrosoacetanilid überführen kann, das ein gutes Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Isatin ist.

Herstellung von Filmen, Kunstfäden, plastischen Massen aus Cellulose und Celluloseestern mit Hilfe von Chloral s. J. DUCLAUX, *F. P.* 530 440; *BASF, D. R. P.* 408 821; CELLULOID COMP., New Jersey, *A. P.* 1 508 483, 1 508 484.

Chloralhydrat, $CCl_3 \cdot CH(OH)_2$. Wie bereits LIEBIG 1832 festgestellt hat, vereinigt sich Chloral mit Wasser unter starker Wärmeentbindung zu Chloralhydrat.

Das zur Umwandlung nötige Wasser muß langsam zu dem Chloral hinzugeführt werden, um zu starke Erhitzung zu vermeiden. 100 Tl. Chloral erfordern 12,21 Tl. Wasser und geben 112,21 Tl. Chloralhydrat. Das erhaltene Produkt wird zur Erzielung größter Reinheit umkrystallisiert; als Lösungsmittel dienen Benzol, Chloroform oder Petroläther. Um Chloralhydrat in Würfel- oder Plattenform zu erhalten, gibt man zu dem Chloral etwas mehr als die zur Hydratbildung benötigte Menge Wasser hinzu, u. zw. langsam und unter kräftigem Schütteln. Das Schütteln muß bis zur völligen Erkaltung der milchigen, dickflüssigen, sirupähnlichen Masse fortgesetzt werden, um jede Klumpenbildung zu vermeiden. Darnach gießt man sie auf Porzellanteller, teilt durch Schnitte in Würfel und trocknet im Trockenschranke über Schwefelsäure. Ein unter besonderen Vorsichtsmaßregeln nach Angaben von LIEBREICH umkrystallisiertes, besonders reines Chloralhydrat wurde als LIEBREICHsches Chloral in den Handel gebracht.

Chloralhydrat krystallisiert in monoklinen Tafeln, schmilzt bei 53° (55–58°), siedet bei 97,5°, löst sich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Petroläther, Schwefelkohlenstoff. Es besitzt einen scharfen, kratzenden Geschmack und wirkt beim inneren Gebrauch schlaferregend.

Diese Eigenschaft wurde von LIEBREICH entdeckt, der die Verbindung 1869 (*B.* 2, 269) in den Arzneischatz einführte. Jahrelang war Chloralhydrat das beliebteste Schlafmittel. Seine Wirkung beruht aber nicht, wie LIEBREICH annahm, auf einer Abspaltung von Chloroform im Organismus, sondern auf der Kombination der chlorhaltigen Gruppe mit der Aldehydgruppe. Im Körper wird die Verbindung zu Trichloräthylalkohol reduziert, der, an Glykuronsäure gebunden, als Urochloralsäure durch den Harn ausgeschieden wird. Abgesehen von seinem höchst unangenehmen Geschmack hat Chloralhydrat schädliche Nebenwirkungen auf das Herz. Deshalb hat seine Anwendung stetig nachgelassen, und nur seiner großen Billigkeit wegen ist es von moderneren Arzneimitteln noch nicht völlig verdrängt worden. Man hat außerordentliche Anstrengungen gemacht, durch Herstellung von Derivaten (s. o.) die Nebenwirkungen auszuschalten. Doch hat keines der so gewonnenen Heilmittel durchschlagenden Erfolg gehabt. Chloral wird nur peroral und in Klysmen gegeben, 0,5–1,0 *g*. Äußerlich in Wasser und Spiritus in 5%iger Lösung als Haarwuchs beförderndes Mittel. Findet ferner Verwendung in zahlreichen pharmazeutischen Spezialitäten.

Analytisches. Zum Nachweis von Chloral oder Chloralhydrat führt man die Verbindungen mit Alkalilauge in Ameisensäure und Chloroform über.

Zur quantitativen Bestimmung löst man 5 *g* Chloralhydrat in Wasser, gibt etwa 35 cm^3 n-Natronlauge hinzu und titriert den Überschuß der Lauge mit n-Säure. 165,5 *g* Chloralhydrat neutralisieren 1000 cm^3 n-Natronlauge (V. MEYER und HAFFTER, *B.* 6, 600 [1873]).

Zu 25 cm^3 $^n/_{10}$-Jodlösung setzt man 100 cm^3 Chloralhydratlösung (1 : 100), alkalisiert mit etwa 2,5 cm^3 n-Lauge, säuert nach 5–10′ an und titriert den Jodüberschuß mit Thiosulfatlösung zurück (E. RUPP, *Pharmaz. Zentralhalle* 64, 151 [1923]).

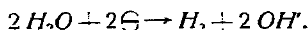
Literatur: G. DUROCHER, La Nature **1926**, 81. – F. W. FRERICHS, *Journ. Ind. engin. Chem.* 4, 345, 406 [1912]. *G. Cohn* und *A. Hempel.*

Chloralkali-Elektrolyse handelt von der Zerlegung des Natrium- bzw. Kaliumchlorids durch den elektrischen Strom.

Geschichtliches. CRUIKSHANK und DAVY zerlegten 1803–1807 Kochsalz durch den elektrischen Strom, wobei sich Ätznatron bildete, nach SIMON auch Chlor. BERZELIUS bestätigte den Befund. Erst nach dem Aufdecken der theoretischen Grundlagen (Gesetz von FARADAY u. a.) und nach Schaffung einer billigen Elektrizitätsquelle in der Dynamomaschine wendete sich das Interesse der Technik den elektrochemischen Prozessen zu. 1890 trat die großindustrielle Alkalichloridzerlegung in die Öffentlichkeit, doch sind schon Anlagen im Betrieb gewesen, als HEMPEL (*B.* 22, 2475 [1889]) an Hand von Versuchen darauf aufmerksam machte, daß es auch im technischen Betrieb gelingen müsse, die Hauptprodukte des LEBLANC-Verfahrens durch Elektrolyse von *NaCl*-Lösung darzustellen, wenn man Katholyt und Anolyt gut voneinander trenne. Die Schwierigkeit war, ein genügend poröses, alkali- sowie chlorbeständiges und doch preiswertes Diaphragma herzustellen; der erste Schritt in dieser Richtung gelang BREUER; er erfand 1884/85 das Diaphragma aus Portlandzement und Kochsalz (MATTHES und WEBER, *D. R. P.* 34888), als er die Versuche von HÖPFNER, der 1882/83 auf die Elektrolyse von feuerflüssigem *NaCl* hinarbeitete, mit wässerigem Elektrolyten fortsetzte. Damit war das erste elektrolytische Verfahren zur Zerlegung von Alkalichlorid lebensfähig geworden; Genaueres s. S. 245 ff.

Theorie der Alkalichloridelektrolyse. Alkali und Chlor. Will man Alkali und Chlor jedes für sich gewinnen, so muß man, da bei Durchmischung beider in Lösung Chlorsauerstoffsalze entstehen (s. Chlorate, Bd. **III**, 278), Vorkehrungen treffen, daß die chlorhaltige Anodenlösung und die Alkali enthaltende Kathodenlösung getrennt bleiben. Das hat man technisch mit drei verschiedenen Methoden erreicht: Durch völlige Trennung mittels Quecksilbers als Diaphragma, das nur das *Na* durchläßt, Trennung durch ein poröses Diaphragma, das die Diffusion behindert, und Ausnutzung der Verschiedenheit des *spez. Gew.* beider Lösungen zur Verzögerung der Durchmischung.

Der Vorgang an den Elektroden erscheint zunächst einfach. An der Kathode wird $H^{\cdot}$-Ion entladen, OH'-Ion bleibt zurück, $Na^{\cdot}$-Ion wandert zu und Cl'-Ion fort:



$$2\,H_2O + 2\ominus \rightarrow H_2 + 2\,OH'.$$

$\ominus$ bedeutet eine negative Elektrizitätsmenge von 96 500 Coulombs (*Amp.-sec*), das chemische Äquivalent des Stromes. Diese Strommenge würde folgendes in einer *n*-$NaCl$-Lösung an einem Querschnitt nahe der Kathode ändern. Ursprünglich vorhanden 1 *Mol/l* $Na^{\cdot}$-Ion, 1 *Mol/l* Cl'-Ion; zuwandernd (Beweglichkeit des $Na^{\cdot} = 43{,}5$, des $Cl' = 65{,}4$, also 4:6) $Na^{\cdot}$-Ion 0,4 Äquiv., abwandernd 0,6 Äquiv. Cl'-Ion, entladen 1 Äquiv. H, zurückbleibend 1 Äquiv. OH'; Endresultat: 1 + 0,4 Äquiv. $Na^{\cdot}$, 0,4 Äquiv. Cl', 1 Äquiv. OH', d. s. 1 *Mol.* $NaOH$ und 0,4 *Mol.* $NaCl$. Die Kathodenlösung reichert sich also an Na-Salzen an, wird dadurch spezifisch schwerer, die Anodenlösung wird ärmer.

Eine Entladung von $Na^{\cdot}$-Ion kann nur bei sehr hohen Stromdichten und an Elektroden mit sehr hoher Überspannung eintreten; es sei denn, daß das Na eine Legierung mit niedrigem Na-Potential mit der Kathode bildet, z. B. mit einer Hg-Kathode. Eine Überschlagsrechnung mit der NERNSTschen Formel würde ergeben, daß, damit sich das $Na^{\cdot}$-Ion leichter entlädt als das $H^{\cdot}$-Ion, die Konzentration des letzteren etwa 10^{-43} betragen, nach dem Wassergleichgewicht $[H^{\cdot}] \cdot [OH'] = 10^{-14}$ bei 18°, also etwas über eine Quadrillion *kg* OH'-Ion in 1 *l* sein müßten, bei einem Metall mit der Überspannung 0,4 *V*, dem höchsten Wert für Eisen, immer noch mehr als eine Trillion *kg*, was natürlich nicht der Fall ist.

Anodisch wird Chlor entladen: $2\,Cl' \rightarrow Cl_2 + 2\ominus$, u. zw. 1 Äquivalent = 35,5 *g* Cl' durch 96 500 *Amp.-sec*; da in der gleichen Zeit nur 0,6 Äquiv. Cl' zuwandern und 0,4 Äquiv. $Na^{\cdot}$ abwandern, ist das Resultat eine Verdünnung der Lösung. Außer Cl_2 kann anodisch O_2 entstehen. Das Potential der Cl'-Entladung ist 1,367 *V*, das der OH'-Entladung, die O_2 gibt, 1,67 *V* aus saurer und etwa 1,27 *V* aus neutraler Lösung. Da aber eine freies Cl_2 enthaltende Lösung stets schwach sauer ist, rücken sich bei der Alkalichlorid-Elektrolyse die Potentiale für die Abscheidungen von Cl_2 und O_2 sehr nahe, so daß in verdünnten Chloridlösungen, in denen das Cl'-Ion sich schwerer abscheidet, die O_2-Entwicklung sehr merkbar wird. So fanden FÖRSTER und SONNEBORN (*Ztschr. Elektrochem.* **6**, 597 [1900]) für KCl-Lösungen den in Abb. 57 dargestellten Zusammenhang zwischen der KCl-Konzentration in *Mol/l* und dem Anteil der O_2-Abscheidung an der Stromarbeit. Wenn, wie in alkalischer Lösung, das Cl_2 sich weitgehend zu ClO'-Ion und weiter zu ClO_3'-Ion umsetzt, wird die Beimischung des O_2 zum Elektrolytchlor noch erheblicher. Hohe Konzentration von $[Cl']$ und von $[H^{\cdot}]$ wirkt der Bildung von $HClO$ und ClO' entgegen, was auch der Mitabscheidung von O_2 entgegenwirkt.

Abb. 57. Die für Sauerstoffentladung verbrauchte Stromarbeit in Prozenten der Gesamtstromarbeit in Abhängigkeit von der KCl-Konzentration.

Die Abscheidungspotentiale der Halogene wurden gemessen: für Cl_2 von SULLIVAN (*Ztschr. physikal. Chem.* **28**, 538 [1899]); MÜLLER (ebenda **40**, 158 [1902]); LEWIS und RUPERT (*Journ. Amer. chem. Soc.* **33**, 299 [1911]); für Br_2 von BÖRICKE (*Ztschr. Elektrochem.* **11**, 57 [1905]); LUTHER und SAMMET (*Ztschr. physikal. Chem.* **53**, 679 [1905]); LEWIS und STORCH (*Journ. Amer. chem. Soc.* **39**, 2544 [1917]); für J_2 von CROTOGINO (*Ztschr. anorgan. Chem.* **24**, 225 [1900]); LUTHER und SAMMET (l. c.); MAITLAND (*Ztschr. Elektrochem.* **12**, 263 [1906]).

Unter Berücksichtigung der Halogenionkonzentrationen und der Löslichkeit der Halogene ergibt sich nach FÖRSTER (Elektrochemie wässeriger Lösungen, 4. Aufl. [1923], S. 199) folgende Tabelle:

	ε gef.	ε_0 ber.
$nHCl$-Lösung, bei 25° mit Cl_2 bei Atmosphärendruck gesättigt . . .	1,366	1,39
$nKBr$-Lösung, „ „ „ Br_2 „ „ „ . . .	1,121	1,066
nKJ-Lösung, „ „ „ J_2 gesättigt	0,566	0,631

Allgemein erhält man das Potential des Chlors aus der Formel:

$$\varepsilon = \frac{RT}{2F} \ln \frac{k[Cl_2]}{[Cl']^2}.$$

R ist die Gaskonstante, in elektrischem Maß 8,31, T die absolute Temperatur, F die FARADAYsche Konstante 96 500, die eckig umklammerten Symbole die betreffenden Konzentrationen. Für 18° wird unter Umrechnung des ln auf den log der Basis 10

$$\varepsilon = \frac{0{,}0577}{2}\log k - \frac{0{,}0577}{2}\log\frac{[Cl_2]}{[Cl']^2}.$$

$\frac{0{,}0577}{2}\log k$ ist der in obiger Tabelle verzeichnete ε_0-Wert, wenn $[Cl_2]$ und $[Cl'] = 1$ werden.

Zur Auswertung der Gleichung muß man außer der Ionenkonzentration $[Cl']$, die annähernd aus der Leitfähigkeit von *NaCl*- bzw. *KCl*-Lösungen berechnet werden kann, auch die Konzentration der Halogene kennen, und, da es sich in der Anodengegend um gesättigte Lösungen handelt, ihre Löslichkeiten. Abb. 58 zeigt die Löslichkeit von freiem Chlor im Wasser, sie ist bei 25° ungefähr 0,09 *Mol/l*. Unterhalb 9,6° löst sich das Cl_2 zumeist unter Bildung des Chlorhydrates (WINKLER, LANDOLT und BÖRNSTEIN, 3. Aufl., S. 532 und ROOZEBOOM, *Ztschr. physikal. Chem.* **2**, 252 [1888]). In einem *Vol.* gesättigter *NaCl*-Lösung lösen sich nach KOHN und O'BRIEN (*Journ. Soc. chem. Ind.* **17**, 1100 [1898])

bei t =	14,5°	29,0°	60°	82°
Vol. Cl_2 (0°, 760 *mm*) =	0,361	0,313	0,133	0,059.

In *NaCl*-Lösungen verschiedener Konzentration bei verschiedenen Temperaturen bestimmte KUMPF die Löslichkeit des Chlors (Beibl. Wied. Ann. **6**, 276 [1882]). –

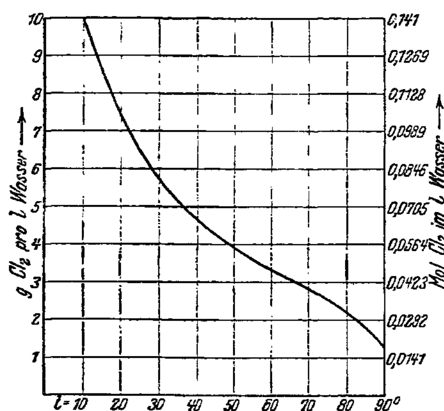


Abb. 58. Löslichkeit von Chlor im Wasser.

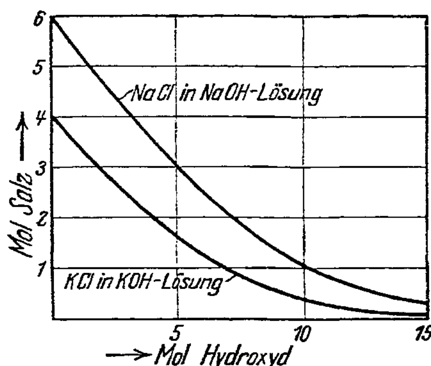


Abb. 59. Löslichkeit von *NaCl* und *KCl* in *NaOH* und *KOH*.

Über die Löslichkeiten der einzelnen Salze s. dort. Wichtig ist noch die Löslichkeit von *NaCl* und *KCl* in *NaOH*- bzw. *KOH*-Lösungen; s. Abb. 59. – Brom löst sich zu 0,2125 *Mol/l* = 33,98 *g* und Jod zu 0,00134 *Mol* = 0,34 *g* (WINKLER, l. c. und viele andere). Während beim Cl_2 die Polymerisation durch Anlagerung an Cl'-Ion nur gering ist (P. STEINER, Wiedem. Ann. **52**, 275 [1894] und Arbeiten von V. GORDON, W. ROTH, L. BRAUN, H. MAC LAUCHLAN und W. KNOPP, *Ztschr. physikal. Chem.* **18**, 1 [1896]; **24**, 114 [1897]; **33**, 721 [1900]; **44**, 600 [1903]; **48**, 97 [1904]), ist sie bei Br_2 und besonders J_2 sehr erheblich. In einer Lösung von Br_2 in Wasser befinden sich neben der durch Hydrolyse entstandenen unterbromigen Säure noch 0,00037 *Mol/l* Bromid, 0,00121 *Mol* Tribromid, 0,00013 *Mol* Pentabromid, 0,207 freies Brom; eine *nKBr*-Lösung löst aus gleichem Grunde 88,5 *g/l* Br_2. Jod bildet sehr stark J'_3, dazu noch KJ_5, KJ_7 und KJ_9, eine n-*KJ*-Lösung löst 41mal so viel Jod als reines Wasser. Diese angelagerten Halogenmengen beeinflussen ebensowenig das Gleichgewicht wie die Potentiale, es kommt dafür nicht auf die Löslichkeit des Gesamthalogens, sondern nur auf die des freien Cl_2, Br_2 und J_2 an. Unabhängig davon aber erniedrigt die Anwesenheit von Haloidsalzen, wie die aller stark ionisierten Salze, die Löslichkeit der Halogene (SETSCHENOW, *Ztschr. physikal. Chem.* **4**, 157 [1889]).

Literatur der Halogenlöslichkeiten: BERTHELOT, *Compt. rend. Acad. Sciences* **91**, 191 [1880]. – OLIVERI-MANDALA, *Gaz. chim. ital.* **50**, II, 89 [1920]. – JAKOWKIN, *Ztschr. physikal. Chem.* **29**, 635 [1899]. – BÖRICKE, *Ztschr. Elektrochem.* **11**, 61 [1905]. – NOYES und SEIDENSTICKER, *Ztschr. physikal. Chem.* **27**, 357 [1898] u. a.

In Lösungen, die noch kein Halogen enthalten, bedarf die Chlorabscheidung natürlich einer geringeren Spannung, weil die Chloridlösung depolarisiert.

Eine Komplikation tritt zunächst durch Überspannung des Chlors bei seiner Entwicklung auf, wie die Versuche von MÜLLER (*Ztschr. Elektrochem.* **6**, 573 [1900]; **7**, 750 [1901]; **8**, 426 [1902]), LUTHER und BRISLEE (*Ztschr. physikal. Chem.* **45**, 216 [1903]), PFLEIDERER (ebenda **68**, 49 [1909]), LORENZ und WEHRLIN (*Ztschr. Elektrochem.* **6**, 437 [1900]), FÖRSTER und MÜLLER (ebenda **8**, 575 [1902]; **9**, 200 [1903]) ergeben und für Platinelektroden in Abb. 60 skizziert ist. Elektrolysiert man mit einer platinierten Elektrode bei steigendem Anodenpotential eine *NaCl*-Lösung, die man, um die Alkalität festzulegen, schwach alkalisch gemacht hat, so beginnt infolge der Depolarisation der Stromanstieg weit unterhalb des Chlorpotentials, der Strom steigt zunächst nicht schnell wegen der sich ausbildenden Polarisationsgrößen, wie Beladung der Elektrode, dann aber kurz vor dem Chlorpotential steil, ohne dieses aber zu erreichen. Anders verhalten sich glatte *Pt*-Elektroden, die für Chlor eine merkliche Überspannung haben. Eine flotte Chlorentwicklung tritt erst ein, wenn man eine um etwa 0,6 *V* höhere Anodenspannung anwendet. Die Einbuchtung, die bei *HCl* (Abb. 60) noch deutlicher auftritt, ist durch eine längere Zeit bleibende Änderung der Elektrode, die die Chlorabscheidung erschwert, verursacht, wie die gestrichelte Kurve beweist, die bei abnehmender Stromdichte aufgenommen ist; Rühren ändert diese Verhältnisse wenig; es handelt sich also nicht um einen Grenzstrom, wie er durch mangelhafte Nachlieferung der abgeschiedenen Ionen von der Lösung her aufzutreten pflegt. Eine andere Komplikation liegt in der Tatsache, daß das Abscheidungspotential des Chlors während der Elektrolyse zeitlich ansteigt; nach FÖRSTER und TENNE (*Ztschr. Elektrochem.* **22**, 86 [1916]), die dies feststellten, ist es eine Folge der O_2-Beladung der Elektrode. In Bromidlösungen, wo das Br_2 weit leichter abgeschieden wird als O_2, verschwindet die Erscheinung in saurer Lösung ganz, bei Jodidlösungen schon in neutraler.

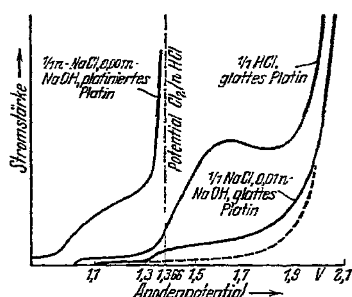


Abb. 60. Abscheidungspotentiale von Chlor.

Alle diese Dinge sind für die Praxis sehr wichtig und gewinnen noch an Bedeutung, wenn man mit Kohlenanoden arbeitet, bei denen die O_2-Abscheidung weit reichlicher ist als an Platinanoden, da die Lösung in ihren Poren sehr viel stärker an Cl' verarmt und dadurch die OH'-Entladung relativ zunimmt, die Chlorausbeute demnach schlechter wird. Hier ist also die Wahl verdünnter Lösungen noch schädlicher, umsomehr, als auch die Kohlen unter CO_2-Bildung angegriffen werden. Der Prozentgehalt an CO_2 kann sehr groß werden, was deswegen zu vermeiden ist, weil das Chlor dann erst nach Reinigung zu den Chlorkalkkammern geführt werden darf, denn das CO_2 setzt unterchlorige Säure in Freiheit. SPRÖSSER (*Ztschr. Elektrochem.* **7**, 1085 [1901]), der Versuche an verschiedenen Kohlenarten anstellte, fand, daß, wie zu erwarten war, der CO_2-Gehalt stark mit der Stromdichte und der Temperatur zunimmt, daß also an *C*-Elektroden hohe Stromstärken zu vermeiden sind; s. auch YOUNG (Dissert. Dresden [1911]).

Aus alledem geht hervor, daß die Anordnung der Elektrolysierzelle die Diffusion und elektrolytische Überführung des OH' in den Anodenraum möglichst vermindern muß.

Ganz vermeiden läßt sich die Vermischung von Anoden- und Kathodenlösung durch Zwischenschaltung eines Diaphragmas aus Quecksilber (s. auch S. 268); denn dieses ist nur durchlässig für das Natrium, nicht für die Lösungen. Das *Na* wird auf einer Seite des *Hg*-Diaphragmas abgeschieden, diffundiert zur anderen Seite und wird dort chemisch oder elektrolytisch unter H_2-Entwicklung zu *NaOH* um-

gesetzt. Beim Glockenverfahren (s. S. 242, 267) werden die bei den Flüssigkeiten nicht durch mechanische Mittel getrennt, dagegen wird durch die besondere Lage der Elektroden zueinander dafür gesorgt, daß Diffusion und Konvektion möglichst gering sind. Beim Diaphragmenverfahren (s. S. 240, 245) wird durch Zwischenschaltung eines porösen Diaphragmas die Konvektion und Diffusion stark vermindert. In den beiden letztgenannten Fällen kann man die elektrolytische Überführung des OH'-Ions dadurch paralysieren, daß man den Elektrolyten langsam vom Anoden- zum Kathodenraum fließen läßt.

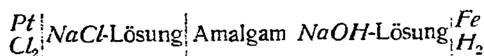
Theorie des Quecksilberverfahrens. Die Apparate bestehen stets aus zwei getrennten Zellen, der „Bildungszelle" und der „Zersetzungszelle". In ersterer wird an den Platin- und Kohlenanoden Chlor entladen, an der Quecksilberkathode Natrium, das sich mit dem *Hg* zu Amalgam vereinigt. Das Amalgam wird in die Zersetzungszelle befördert, wo es sich chemisch oder elektrochemisch mit dem dort befindlichen Wasser zu *NaOH* umsetzt. Das Resultat ist Chlor in der Bildungszelle und reine *NaCl*-freie *NaOH*-Lösung nebst Wasserstoff in der Zersetzungszelle.

Amalgam mit 2,8% *Na* oder 1,6% *K* ist krystallinisch, entsprechend den Verbindungen $NaHg_4$ bzw. KHg_{12} (SCHÜLLER, *Ztschr. anorgan. Chem.* **40**, 385 [1904], KREMANN und BATTIG, *Ztschr. Metallkunde* **12**, 414 [1920]). Die Lösungen derselben in *Hg* sind schon bei 1,4 bzw. 2% fest, von 1% ab dickflüssig. 0,2% *K* enthaltendes Amalgam hat bei 25° gegen eine 0,2*n* *KOH*-Lösung das Potential −2,21 (LEWIS und KEYES, *Journ. Amer. chem. Soc.* **34**, 119 [1912]), in 3*n* *KCl* ist die Zersetzungsspannung zwischen *Pt*-Anode und ganz verdünntem Amalgam 3,1 *V*; *Na*-Amalgam von 2% *Na* hat −2,11 *V* gegen die 0,2*n* *NaOH*-Lösung (dieselben, ebenda **32**, 1459 [1910]). Daraus berechnet sich mit Zuziehung des Chlorpotentials von 1,367 *V* eine Zersetzungsspannung in der Bildungszelle von 3,5—3,6 *V*; s. auch LE BLANC (*Ztschr. physikal. Chem* **5**, 473 [1890]), HABER und SACK (*Ztschr. Elektrochem.* 8, 245 [1902]), REUTER (ebenda 8, 801 [1902]).

Die Kathode reichert sich vorzugsweise an der Oberfläche an Alkalimetall an, und das Amalgam muß dauernd mechanisch mit dem anderen *Hg* vermischt werden. Geschieht das nicht, so tritt statt der Amalgambildung Entladung von $H^{\cdot}$-Ion ein, trotz der hohen Überspannung von 0,7—0,8 *V*, die diese am *Hg* hat; gleichzeitig entsteht *NaOH*, das mit dem Cl_2 der Zelle Hypochlorit und Chlorat bildet und so zur Entladung von O_2 Anlaß gibt, abgesehen von der Explosionsgefährlichkeit von Cl_2-H_2-Mischungen. Verunreinigungen auf der *Hg*-Kathode, insbesondere von der Anode abfallende Kohlenteilchen, ferner als Verunreinigungen der *NaCl*-Lauge abgeschiedenes Eisen, auch *Ca* und *Mg*, die zu Hydroxyd werden, erniedrigen die Überspannung und erhöhen die Gefahr der H_2-Abscheidung (WALKER und PATERSON, *Trans. Amer. electrochem. Soc.* **3**, 185 [1903]; KETTEMBEIL, *Ztschr. anorgan. Chem.* **38**, 213 [1904]; LUKENS und SMITH, *Journ. Amer. chem. Soc.* **29**, 1455 [1907]). Man reinigt deshalb die Laugen durch Behandlung mit Soda. Mit solcher *NaCl*-Lösung und *Pt*-Anoden kann man den H_2-Gehalt des Chlors leicht auf 0,2% halten, mit Graphitelektroden bekommt man erfahrungsgemäß 2,5—3%; 5% sind explosionsgefährlich. Eine andere H_2-Quelle ist die Selbstzersetzung des Amalgams in der Zelle, die mit der Temperatur zunimmt, bei 50° noch erträglich ist, bei 70° aber sehr stark eintritt. Eine Verlustquelle ist die kathodische Rückbildung des Cl'-Ions aus dem gelösten Cl_2, die man aber durch hohe Stromdichten von etwa 0,1 $Amp./cm^2$ nach GLASER (*Ztschr. Elektrochem.* **8**, 522 [1902]), LE BLANC und CANTANI (ebenda **11**, 609 [1905]) auf wenige Prozente herabmindern kann; bei kleinen Stromdichten und besonders bei Elektrolytbewegung werden diese Verluste groß. Immerhin kann man es auf eine Stromausbeute an Alkaliamalgam von 90—95% bringen, braucht aber höhere Spannung als bei anderen Verfahren, etwa 4 *V*. Je verdünnter die *NaCl*-Lauge ist, desto mehr tritt nach S. 236 Mitabscheidung von O_2 ein. Man hält sie also konzentriert, z. B. dadurch, daß man sie dauernd durch die Zellen und über *NaCl* fließen läßt; das darin gelöste Cl_2 kann man durch Lufteinblasen austreiben.

Das Amalgam wird mechanisch (s. die Apparatebeschreibungen S. 269) in die Zersetzungszelle überführt, wo es in sehr verdünntem Zustande ankommt. Da es hier an der Oberfläche von *Na* bzw. *K* befreit wird, kann es so arm werden, daß

in der Zersetzungszelle, die nach dem Schema *Fe*|*NaOH*-Lösung|Amalgam aufgebaut ist, die Lösungstension des *Fe* die des Amalgams übertrifft, ein Stromdurchgang von rechts nach links also nicht infolge der *EMK* dieses Elementes mehr eintreten würde. Jedenfalls gewinnt man in dem Gesamtaufbau



nach MEJDELL (s. FÖRSTER, Elektrochemie wässeriger Lösungen S. 771) an Spannung nicht viel, wenn man den Strom durch die ganze Doppelzelle sendet, anstatt nur durch die Bildungszelle, allenfalls 0,2 bis 0,3 *V*.

Man kann bezüglich der Schaltung drei Fälle unterscheiden:

In Abb. 61*a* geht der gleiche Strom durch beide Zellen in gleicher Stärke. Bleibt die Amalgambildung links unterhalb des theoretisch geforderten Wertes, 23 *g* *Na* auf 96500 Coulombs, so reicht auch bei bester Durchmischung der beiden *Hg*-Massen das *Na* rechts nicht für den Strom aus, es bildet sich *HgO*, ein schwerer Nachteil solcher Schaltung. In Abb. 61*b* sind die beiden Zellen elektrisch getrennt, der Maschinenstrom durchfließt nur die Zelle links, das Amalgam wird irgendwie in die Zellen rechts überführt, bildet hier *NaOH* und H_2, wobei man die in diesem Vorgang freiwerdende Energie verloren-gibt, wenn man nicht eine Kathode einhängt und die Zelle zur Erzeugung von Strom benutzt, der irgendwie Verwendung findet. In Abb. 61*c* ist zwar wie in Abb. 61*a* die Energie der Zersetzungszelle ausgenutzt, doch ist dieser ein regulierbarer Widerstand parallel geschaltet, der so viel Strom durchläßt, daß der durch diese Zelle fließende Strom gerade ausreicht, um das dorthin gelangende *Na* in Lösung zu bringen, also dem Ausbeutefehlbetrag in der Bildungszelle entsprechend weniger als die durch diese fließende Strommenge. Es ist gleichgültig, ob man den Stromübergang wie in Abb. 61*a* durch einen *Hg*-Kanal vermittelt oder wie in Abb. 61*c* durch eine außerhalb liegende Drahtverbindung. In letzterem Falle wäre das Amalgam durch irgendwelche mechanische Mittel von der Zelle links in die rechts zu überführen.

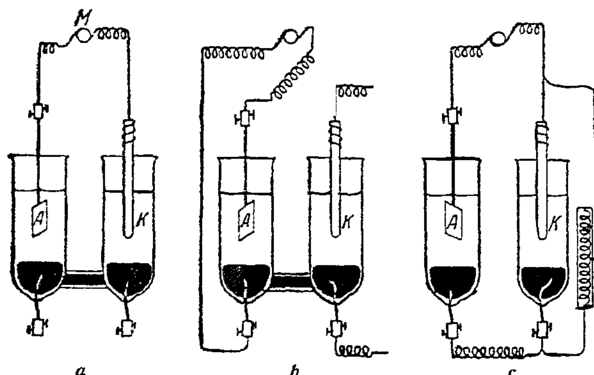


Abb. 61. Schaltung bei Quecksilberzellen.
M Elektrische Maschine; *A* Anode; *K* Kathode.

Verzichtet man auf den Stromgewinn aus der Zersetzungszelle, so wird man die chemische Umsetzung des Amalgams durch andere Mittel möglichst zu beschleunigen suchen, z. B. indem man durch Berührung mit Eisen, an dem dann die H_2-Entwicklung stattfindet, die Überspannung für letztere auslöst; es bilden sich Lokalströme in dem kurz geschlossenem Element Amalgam|*NaOH*|*Fe*. Am besten rührt man mit dem Eisen in dem zu zersetzenden *Hg*. Nach HELBIG (*D. R. P.* 275047) und MÜLLER und RIEDEL (*Ztschr. Elektrochem.* 26, 14 [1920]) soll das Eisen schneller wirken, wenn es *W*, *Mo*, *V* oder *Ta* enthält.

Die Theorie des Diaphragmenverfahrens erscheint auf den ersten Blick einfach zu sein. Man hat es an den Elektroden zunächst nur mit der Entladung des Cl'-Ions und des $H^{\cdot}$-Ions zu tun, letzteres mit *NaOH*-Bildung verknüpft. Das Diaphragma behindert die Diffusion des Alkalis in den Anodenraum fast völlig, deren Effekt übrigens mehr oder weniger durch Elektroosmose aufgehoben wird, die die Flüssigkeit vom Anoden- in den Kathodenraum treibt, da die Flüssigkeit sich infolge der hohen Dielektrizitätskonstanten des Wassers gegen die meisten Diaphragmenmaterialien positiv lädt; sie wirkt umso energischer, je höher der Spannungsverlust im Diaphragma, je größer also die Stromdichte durch das Diaphragma ist. Da sich aber dadurch das Niveau im Kathodenraum höher stellt, wodurch eine entgegengesetzte Strömung eingeleitet wird, verschwindet der Einfluß der Osmose meist. Die eigentliche Diffusion des Alkalis durch das Diaphragma ist umso größer, je poröser das Diaphragma ist und je höher die gleichzeitig erzeugte *NaOH*-Menge, also die Stromstärke ist. Selbstverständlich erhöht das Diaphragma infolge des

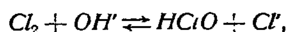
geringen Porenquerschnittes den Widerstand der Zelle und somit die aufzuwendende Gesamtspannung. Das Porenvolumen in Prozenten des gesamten Diaphragmenvolumens ist relativ klein, nach TARDY (Dissertation, Genf [1904]) in der PUKALLschen Masse gegen 30%, in den VILLEROY-BOCH-Platten schwankend zwischen 30 und 70%. Man soll mit der Diaphragmenstromdichte 0,2 *Amp./cm²* nicht überschreiten.

Als hauptsächliche Ausbeuteverlustquellen bleibt die elektrolytische Überführung des OH'-Ions in die Anodenzelle zu erörtern, die außer dem Verlust an Alkali auch einen Verlust an der Chlorausbeute hervorruft. Wenn der Elektrolyt Chlorid und Hydroxyd enthält, so verteilt sich der Stromtransport – wir nehmen KCl als Beispiel – unter die Ionen $K^{\cdot}$, Cl' und OH'; $K^{\cdot}$ wandert in den Kathodenraum, wo es die durch die H_2-Entladung zurückgebliebenen OH'-Ionen antrifft, u. zw. nach S. 236 $1-n$ Äquivalente $K^{\cdot}$, während n Äquivalente Cl' den Kathodenraum verlassen; n ist die Überführungszahl des KCl. Da für 96 500 Coulombs 1 Äquivalent OH' entsteht, aber nur n Äquivalente Cl' abwandern, so nimmt im Kathodenraum die Lösung an Alkali schneller zu, als sie an Chlorid abnimmt. Nun wandert das OH'-Ion aber fast 3mal so schnell als das Cl'-Ion, so daß es, wenn seine Konzentration an dem Diaphragma steigt, mehr und mehr den Löwenanteil am Stromtransport zur Anode übernimmt. Durch eine einfache Rechnung kamen FÖRSTER und JORRE (*Ztschr. anorgan. Chem.* **23**, 158 [1899]) zu der Formel für die Ausbeute A

$$A = 1 - \frac{n'}{1 + a \cdot c_1/c_2},$$

worin n' die Überführungszahl des Hydroxydes, c_1/c_2 das Verhältnis der Konzentrationen von Chloridion: Hydroxylion und a das Verhältnis der Leitfähigkeiten dieser beiden Salze bei unendlicher Verdünnung ist. Für KCl ist dieses Verhältnis 0,545, für $NaCl$ 0,501, so daß, gleiche Konzentrationsverhältnisse vorausgesetzt, die Ausbeute für KCl größer ist als für $NaCl$. Da die Chloridkonzentration sich am Diaphragma nicht erheblich ändert, so wird die Ausbeute fast ausschließlich eine Funktion der Hydroxydkonzentration daselbst. Das konnten FÖRSTER und JORRE (l. c.) experimentell bestätigen, sie fanden bei einer 8stündigen Elektrolyse einen Abfall der Ausbeute infolge von $NaOH$-Zunahme von 100% bis nahe an 50%. Ebenso muß die Ausbeute sinken, wenn durch Rühren (z. B. durch aufsteigende Wasserstoffblasen) Hydroxyd an das Diaphragma gebracht wird, was YOUNG (Dissertation, Dresden [1911]) bestätigte. Man findet ferner der Theorie gemäß, daß die Abwanderung des OH' umso kleiner, d. h. die Ausbeute umso größer bleibt, je höher die Choridkonzentration im Anodenraum ist. Der Ausbeuteunterschied zwischen KOH und $NaOH$ ist nicht groß, etwa 5%, gleicht sich auch bei höherer Temperatur aus, die an sich Ausbeuteerhöhung erzeugt (JACOB, Dissertation, Dresden [1913]).

Das in den Anodenraum kommende Alkali verringert auch die Stromausbeute an Chlor, u. zw., weil 2 Cl für 1 OH verschwinden, nach der Formel



$$Cl_2 + OH' \rightleftarrows HClO + Cl',$$

doppelt so stark wie die Alkaliausbeute des Kathodenraumes, was von FÖRSTER und JORRE (*Ztschr. anorgan. Chem.* **23**, 196 [1900]) und von BRINER (*Journ. physical. Chem.* **5**, 398 [1907]) experimentell bestätigt wurde. Kommt neues OH' hinzu, so daß nach $OH' + HClO \rightarrow ClO' + H_2O$ Hypochloritіon entsteht, so bildet sich auch Chlorat ClO'_3 (S. 236), das im Diaphragma häufig gefunden wird. ClO' und ClO'_3 werden leicht anodisch entladen, wobei O_2 entweicht und die Lösung dort sauer wird, was dann wiederum die ClO'-Bildung und Entladung beeinträchtigt. Dieser durch die Entladung von O_2 entstehende Ausbeuteverlust an Chlor ist der Menge der einwandernden OH'-Ionen äquivalent.

Man sieht, daß gutes Arbeiten hauptsächlich durch die Alkalimenge gestört wird, die durch das Diaphragma tritt. Diese ist umso größer, je konzentrierter man

die Kathodenlösung werden läßt. Also muß man die Alkalilauge abziehen, wenn sie je nach der Zellenart 5—10%ig geworden ist, und lieber die höheren Eindampfkosten in Kauf nehmen. Ferner ist die Chloridlösung im Anodenraum möglichst konzentriert zu wählen und zu halten.

Theorie des Glockenverfahrens. Die Anodenlösung ist durch eine Glocke, in der sich die Anode befindet, abgesperrt (vgl. Abb. 76, S. 267), so daß sich unter und neben der Glocke die kathodische $NaOH$-Lösung befindet. Da die kathodische Lösung nach S. 236 f. ihren Salzgehalt während der Elektrolyse erhöht und schwerer wird, bleibt sie unten, wenn sie nicht durch aufsteigende Wasserstoffblasen gestört wird, umsomehr, als die Anodenlösung durch den Auftrieb der Chlorbläschen leichter erscheint als die ursprüngliche $NaCl$-Lösung. Die Wanderung der Grenzschicht, die übrigens mit bloßem Auge wegen der Verschiedenheit der Lichtbrechung zu erkennen ist, nach oben ist fast nur eine Folge der elektrolytischen Wanderung der OH'-Ionen nach oben. Läßt man jedoch dauernd frische $NaCl$-Lösung zwischen dem Anoden- und Kathodenraum einfließen und dafür die gleiche Menge $NaOH$-Lauge durch das Überlaufrohr abfließen, so kann man die Grenzschicht stationär halten; apparativer Einfachheit wegen läßt man die Frischlauge oben in den Anodenraum fließen und nimmt die Entstehung von 1—2% Chlorat (s. S. 236 f.) sowie Erniedrigung der Ausbeute auf 90—92% in den Kauf. Wasserstoff und Chlor werden getrennt abgeleitet und aufgefangen; man kann auch die Kathode unter die Glocke legen, muß dann aber für eine seitliche Ablenkung des aufsteigenden Wasserstoffstromes Sorge tragen.

Die Theorie des Verfahrens ist durch ADOLPH (*Ztschr. Elektrochem.* 7, 581 [1901], **10**, 449 [1904]), STEINER (ebenda **10**, 317 [1904]), BROCHET (*Bull. Soc. Chim.* [4] **3**, 1057 [1908]) aufgestellt und von FÖRSTER (Elektrochemie wässeriger Lösungen, 4. Aufl. [1923], S. 750 ff) abgerundet worden; bestätigende Versuche stammen von FÖRSTER mit HEUSLER und BAKKE. Die erste Anregung zu dem Verfahren gab BEIN (*D. R. P.* 84547; *E. P.* 21838 [1894]).

Sind c_1 und c_2 die Konzentrationen von Cl'-Ion und OH'-Ion (die Dissoziationsgrade von $NaOH$ und $NaCl$ sind der Vereinfachung wegen als gleich angenommen) an der betrachteten Schicht, z. B. in dem durch die unteren Kanten der Glocke (Abb. 76) gebildeten Querschnitt, ist ferner a das Verhältnis der Äquivalentleitfähigkeiten von $NaCl$ und $NaOH$ bei unendlicher Verdünnung, so ergibt sich der Anteil x, den das OH'-Ion an dem von Anionen transportierten Strom übernimmt, durch eine einfache Rechnung zu

$$\frac{1-x}{x} = a\frac{c_1}{c_2} \qquad (1)$$

In der Zeit, während ein Äquivalent OH'-Ion an der Kathode entsteht, wandern $n' \cdot x$ Äquivalente OH'-Ion aus dem Querschnitt zur Anode. Dadurch bildet sich im Anodenraum von unten ausgehend ein Konzentrationsgefälle bezüglich OH' aus, in welchem für jede Schicht das sich an der Stromleitung beteiligende x anders, u. zw. nach oben hin kleiner wird, schließlich verschwindend klein. Mit der Dauer der ungestörten Elektrolyse rückt das Gebiet, in dem OH' ist, mehr und mehr nach oben. Aufgehalten wird die Wanderung durch $H^{\cdot}$-Ion, das durch etwaige Entladung von O_2 an der Anode zurückbleibt, besonders nach S. 238, wenn diese aus Kohle besteht; ferner durch freies Cl_2, das das heranwandernde OH' antrifft, wodurch Chlorat entsteht. Beide Hemmungen sind durch Ausfall in der $NaOH$-Ausbeute erkauft, genügen im übrigen durchaus nicht, das Fortschreiten des OH' enthaltenden Gebietes ganz aufzuhalten. Gibt man dagegen von oben her dauernd frische Lauge, so kann man das Wandern völlig paralysieren.

Ist der spezifische Widerstand der Lösung in dem betrachteten Querschnitt w, die Stromdichte D, folglich das Potentialgefälle dort $w \cdot D$ Volt, so würde aus einer Schicht mit nur OH' dieses herauswandern mit einer Geschwindigkeit von

$$w \cdot D \cdot 0{,}0018 \; cm/sec, \qquad (2)$$

(0,0018 ist die absolute Wanderungsgeschwindigkeit des OH'-Ions bei 18°), aus einem anderen Querschnitt mit der Beteiligung x dagegen mit $x \cdot w \cdot D$ 0,0018 cm/sec. Diese Geschwindigkeit muß die Frischlösung in demselben Querschnitt haben, um die Wanderung des OH' gänzlich aufzuheben. Will man dauernd einen stationären Zustand herstellen, so muß man in der Zeiteinheit Lauge mit soviel $NaOH$ abziehen, wie kathodisch entsteht. Bei einer Ausbeute von p% sind das $\frac{I \cdot p}{96\,500 \cdot 100}$; I ist die Stromstärke. Soll die Konzentration der Endlauge c Äquivalent $NaOH/l$ sein, so müssen $\frac{I \cdot p}{c \cdot 9650}$ cm^3 (nicht Liter) abgezogen werden und auch zufließen, durch den Glocken-

querschnitt q demnach $\frac{I \cdot p}{q \cdot c \cdot 9650}$. Vereinigt mit Gleichung (2) und (1) gibt das, da $D = \frac{I}{q}$ ist

(3) $$\frac{p}{9650 \cdot C} = \frac{c_2 \cdot w}{c_2 - a} \cdot 0{,}0018.$$

Die von oben kommende $NaCl$-Lösung sättigt sich unterwegs mit Chlor. Ist G die Konzentration des auf diese Weise unter allen Umständen verlorenen freien Chlors im Liter dieser Lösung, so kommt man durch Verwendung obiger Formeln zu einem Ausdruck für die Ausbeute:

(4) $$\frac{p}{100} = 1 - \frac{G}{c} + \frac{G^2}{c^2} - \frac{G^3}{c^3} - \ldots \text{ oder abgekürzt } \frac{p}{100} = 1 - \frac{G}{c} + \frac{G^2}{c^2}.$$

Die Ausbeute nimmt darnach zunächst zu, je größer c im Verhältnis zu G ist, solange die chlorgesättigte Frischlauge ausreicht, das herankommende OH' zu binden. Genügt sie nicht mehr, so dringt das OH' weiter in die Nähe der Anode und holt sich auch einen Teil von dem nicht gelösten, sondern in Bläschen suspendierten Chlor, das verbrauchte Chlor übersteigt G, d. h. G wird scheinbar größer, die Ausbeute nimmt wieder ab. Sie hat also ein Maximum, und das tritt dann ein, wenn die OH'-haltige Schicht gerade bis dorthin reicht, wo die Lösung anfängt, an Chlor überladen zu sein, und das ist wenige Zentimeter unter der Anode. Will man das aufsteigende OH', wenn es konzentrierter ist und schneller wandert, mit chlorgesättigter Frischlösung abfangen, so muß man den Weg verlängern, d. h. die Anode höher in der Glocke anbringen; das erhöht aber die Spannung. Da die Zufußgeschwindigkeit der Stromdichte in der Glocke angepaßt werden muß, ein zu heftiger Zufluß aber durch seine lebendige Kraft die ruhige Ausbildung der Schichten stören würde, ist man mit der Stromdichte beschränkt; sie ist etwa 0,04–0,05 *Amp./cm²* zu wählen.

In der Formel (3) wird die Wanderungsgeschwindigkeit von 0,0018 durch Temperaturerhöhung erhöht, der Widerstand aber erniedrigt; ferner nimmt die Löslichkeit des Chlors ab, was die Ausbeute erhöhen wird, da G in Formel (4) kleiner wird; dagegen wird die OH'-Entladung erleichtert; somit heben sich die Temperatureinflüsse großenteils auf, die Ausbeute steigt nur langsam mit der Temperatur.

Danneel.

Technik der Chloralkali-Elektrolyse. Die bei der Elektrolyse wässeriger Alkalichloridlösungen primär an den Elektroden entladenen Chlor- bzw. Natrium- (oder Kalium-) Ionen stellen so reaktionsfähige Elemente dar, daß sie zunächst mit den Stoffen, mit welchen sie unmittelbar in Berührung stehen (den Elektroden, der Lösung u. s. w.), dann untereinander in chemische Wechselwirkung treten. Das Alkalimetall bildet mit der Kathode leicht Legierungen (bei Verwendung von Quecksilberkathoden Amalgam, das als solches aus der Zelle abgezogen werden kann) und zerlegt das Lösungswasser unter Wasserstoffentwicklung und Ätzalkalibildung. Auch das Chlor greift die meisten Elektrodenmateriale chemisch an, löst sich zu geringem Teil (zu umso geringerem, je konzentrierter die Salzlösung ist und je höher die Temperatur steigt) in der Lösung auf und tritt mit dem an der Kathode entstandenen Ätzalkali bzw. mit den von der Kathode gegen die Anode wandernden OH'-Ionen unter Bildung von Hypochlorit, Chlorit, Chlorat zusammen. Setzt man sich die Herstellung von Hypochlorit oder Chlorat zum Ziele, so wählt man die Arbeitsbedingungen derart, daß Anoden- und Kathodenprodukt (im ersten Falle in der Kälte, im zweiten Falle bei erhöhter Temperatur) leicht miteinander in Wechselwirkung treten (s. Chlorbleichlaugen, Bd. **III**, 307; Chlorate, Bd. **III**, 278); will man hingegen Chlor und Ätzalkali auf elektrolytischem Wege herstellen, so muß man dieser Wechselwirkung nach Möglichkeit entgegentreten und das Anoden- vom Kathodenprodukt durch apparative Vorkehrungen und durch entsprechende Leitung des Prozesses sorgsam getrennt halten.

Am unmittelbarsten gelingt diese Trennung bei der Verwendung flüssiger Quecksilberkathoden, weil diese die entladenen Natriumionen unter Amalgambildung aufnehmen. Diese Amalgame wirken bei niedriger Alkalimetallkonzentration so langsam auf die Lösung ein, daß man die Bildung von Ätzalkali bzw. das Auftreten neuer OH'-Ionen in der Zelle verhindern kann, wenn man dieses verdünnte Amalgam fortlaufend abführt. Außerhalb der Zelle (oder in einem getrennten Abteil derselben) kann man die Wechselwirkung zwischen Amalgam und eingeleitetem Wasser mit Hilfe von Lokalelementen (eintauchendem Eisen od. dgl.) so sehr beschleunigen, daß das Alkalimetall dem Amalgam unter Wasserstoffentwicklung und Ätzalkalibildung ziemlich rasch und nahezu vollständig entzogen wird, so daß man

das gereinigte Quecksilber kontinuierlich oder periodisch wieder in die Zelle zurückführt, während man das als Zwischenprodukt hergestellte Amalgam aus ihr abführt. Dieses elegante, vom Engländer H. Y. CASTNER und fast gleichzeitig vom Österreicher K. KELLNER in den Neunzigerjahren ausgearbeitete Verfahren wird in großem Maßstabe ausgeführt und liefert kochsalzfreie, *konz.* Ätzalkalilösungen mit guter Stromausbeute; es würde vielleicht sogar ausschließlich für die elektrolytische Kochsalzzerlegung (die Chlorkaliumzerlegung ist mit Quecksilberkathoden schwieriger) verwendet werden, wären die Zellen nicht relativ teuer, würde die Menge ständig bereitzuhaltenden Quecksilbers, ganz besonders aber der höhere Spannungs-, also der höhere Energieaufwand den Prozeß nicht verteuern. Bei festem Kathodenmetall, vorzugsweise Eisen, kann man mit billigeren Zellen und mit um 20—25% geringerem Energieverbrauch arbeiten. Aus diesem Grunde haben die Zellenkonstruktionen, welche mit Eisenkathoden ausgerüstet sind, eine ganz wesentlich größere Verbreitung gefunden, obwohl sie verdünntere, noch kochsalzhaltige Laugen liefern, welche größeren Brennstoffaufwand beim Eindampfen verursachen und eine absolut quantitative Trennung des Alkalihydroxyds vom Chlorid nur auf komplizierterem Wege gestatten.

Bei schwieriger oder sehr teurer Beschaffung von Heizmaterial (z. B. in den Apenninen), ferner dann, wenn die Gewinnung absolut kochsalzfreien Ätzalkalis Erfordernis ist (z. B. wenn das $NaOH$ späterhin zur Gewinnung von Natriummetall verwendet werden soll), werden noch immer die Quecksilberverfahren bevorzugt, in allen anderen Fällen wendet man aber in der Regel lieber Zellen mit eisernen Kathoden an. Letztere arbeiten umso rationeller, je höhere Temperaturen sie bei der Elektrolyse erreichen und je konzentriertere (an schädlichen Verunreinigungen, besonders an Sulfaten arme) Chloridlösungen man der Elektrolyse unterwirft.

Anfangs glaubte man, daß es genüge, diese Voraussetzungen zu erfüllen und die mechanische Vermengung des Kathodenproduktes mit dem Anodenprodukt durch Zwischenschaltung einer porösen Zwischenwand, eines Diaphragmas, zu verhindern, um glatt arbeiten zu können. Die ersten Mißerfolge lehrten aber, daß es zunächst nicht leicht war, haltbare Diaphragmen herzustellen, welche dem Strome keinen allzu großen Widerstand entgegensetzen, und dann, daß die mechanische Fernhaltung des Kathodenproduktes vom Anodenraum für sich allein nicht ausreicht, das Herandringen der Hydroxylionen zur Anode (und damit die weitgehende Bildung von Hypochlorit und Chlorat unter beträchtlichem Ausbeuteverlust) zu verhindern, weil diese Ionen einen wesentlichen Teil der Stromleitung übernehmen. Die Stromleitung wird ja in einem Leiter zweiter Klasse dadurch aufrechterhalten, daß die beweglichen Ionen unter der Einwirkung des Spannungsabfalles zu den Elektroden hinwandern, elektrische und ponderable Masse dabei mit sich führen; erstere wird, wenn sie die Elektrode erreicht, durch Elektronen neutralisiert „entladen". Der Anteil, welchen die Hydroxylionen in Chloridlösungen an dieser Stromleitung, die sie durch alle porösen Zwischenkörper (die Diaphragmen) hindurchführt, übernehmen, wird umso größer, je größer ihr Mengenverhältnis ist (also je höher die Ätzalkalikonzentration ansteigt und je geringer die Chloridkonzentration wird) und je größer das Verhältnis ihrer Beweglichkeit ist. Hydroxylionen sind nämlich beweglicher als die Chlorionen; bei steigender Temperatur nimmt der Unterschied dieser Beweglichkeiten ab, die Hydroxylionen werden relativ langsamer, und dies erklärt es, daß die Arbeitsbedingungen bei steigender Temperatur günstiger werden.

Aus dem Gesagten wird es klar, daß es zwei Wege geben muß, das Andringen der Hydroxylionen an die Anode zu erschweren und damit günstigere Arbeitsbedingungen herzustellen:

1. Die Elektrolyse zu unterbrechen, sobald eine bestimmte Ätzalkalikonzentration im Kathodenraum erreicht wird, und dadurch zu verhindern, daß die Nebenprozesse allzu großen Umfang annehmen.

2. Den Elektrolyten während der Elektrolyse von der Anode gegen die Kathode hin fließen zu lassen, um das Vorwärtsschreiten der Hydroxylionen gegen die Anode dadurch zu hemmen.

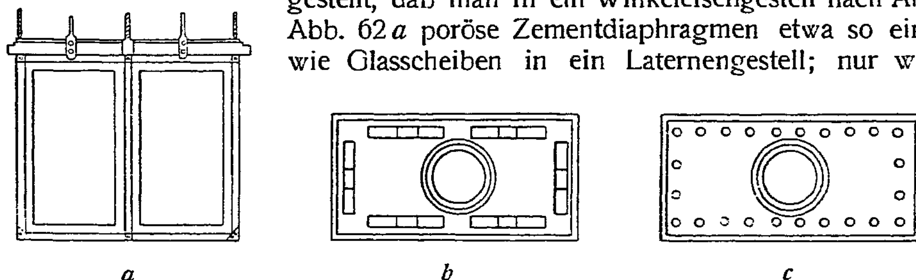
Beide Methoden werden technisch in größtem Umfange zur Anwendung gebracht, getrennt oder in Verbindung miteinander.

Zellen mit schwerdurchlässigen Diaphragmen.

Zur Ausführung der ersten Methode ist ein mechanisch und chemisch gut haltbares Diaphragma unerläßlich. Ein solches wurde zuerst 1885 von E. MATTHES & WEBER, Duisburg, auf Grund der Erfindung A. BREUERs im *D. R. P.* 34888 beschrieben und aus Zement durch Anrühren desselben mit *konz.* Lösungen von Alkalisalz (vorzugsweise Chlorid) mit Säuren (vorzugsweise Salzsäure) hergestellt. Die Verwendung dieses Diaphragmas bildet den Grundzug des Verfahrens der CHEMISCHEN FABRIK GRIESHEIM-ELEKTRON, welches als erstes ab 1890 in sehr großem Maßstabe ausgeführt und unter dem Namen *Griesheim*-Verfahren bekannt wurde, nachdem es durch mehrere Jahre erprobt und ausgebildet worden war.

Ein Konsortium, welches sich 1882 zur Ausarbeitung eines für die Kochsalzzerlegung brauchbaren Verfahrens gebildet hatte, betraute zunächst den bekannten Elektrometallurgen C. HOEPFNER mit der Leitung der Versuche, welche auf der Duisburger Kupferhütte in Angriff genommen wurden. HOEPFNER wollte die Elektrolyse im Schmelzfluß durchführen, hatte aber damit keinen Erfolg. Die Versuche wurden dann von A. BREUER fortgesetzt, welcher die Elektrolyse in wässeriger Lösung durchführte und im Winter 1884/85 poröse Zementdiaphragmen herzustellen verstand, die sich als geeignet erwiesen und zur Entnahme des oben angeführten Patentes führten. 1885 wurde eine Versuchsanlage in der CHEMISCHEN FABRIK GRIESHEIM errichtet. Hier wurde das Verfahren von J. STROOF, PARNICKE und LANG so weit durchgebildet, daß die mittlerweile gegründete ELEKTRON A.-G. 1890 die erste elektrolytische Anlage zur Chlorkaliumzerlegung mit etwa 400 *PS* errichten konnte. Sie wurde 1892 verdoppelt, bald darauf auf 2100 *PS* vergrößert. In dieser Größe – der „Normalgröße" – wurde 1893 auch eine Anlage in Bitterfeld errichtet, 1895 folgte eine zweite gleich große ebenda, dann viele andere, in denen nunmehr auch Kochsalz zerlegt wurde (z. B. in Cuise-Lamotte [Frankreich], Flix [Spanien], Slaviansk [Rußland], bei der *BASF* in Ludwigshafen [*KCl*] u. s. w.). 1898 fand die Vereinigung der GES. ELEKTRON mit der CHEMISCHEN FABRIK GRIESHEIM zur CHEMISCHEN FABRIK GRIESHEIM-ELEKTRON statt. 1912 wurde das GRIESHEIM-ELEKTRON-Verfahren mit 33 000 *PS* ausgeübt, es dürfte noch immer mit etwa 25 000 *PS* in Verwendung stehen. Daß es, selbst heute, nach nahezu 40jähriger Konkurrenz mit anderen Verfahren noch eine so hervorragende Stellung einnimmt, legt ein sprechendes Zeugnis für seine Brauchbarkeit ab.

BREUERs Zementdiaphragma war das erste, welches hinreichende Haltbarkeit mit genügender Stromdurchlässigkeit verband. Es war nicht leicht, ein Material zu finden, welches der gleichzeitigen Einwirkung heißer Lauge und chlorhaltiger Lösungen widersteht. Die Idee, Zement dazu zu verwenden und es durch geeignete Vorbehandlung feinporig zu gestalten, war eine sehr glückliche; solche Diaphragmen bleiben etwa 2 Jahre verwendbar und halten auch mechanisch gut stand — eine Vorbedingung für die bequeme Durchführung der ersten Methode; denn so oft die Elektrolyse unterbrochen wird, um den Kathodenraum zu entleeren, (sobald die erzielbare Ätzalkalikonzentration daselbst erreicht worden ist), kann die Anodenlösung unberührt bleiben, wenn die Anodenräume aus stabilen Diaphragmenkästen gebildet sind. Solche Anodenkästen werden bei der *Griesheim*-Zelle dadurch hergestellt, daß man in ein Winkeleisengestell nach Art der Abb. 62 *a* poröse Zementdiaphragmen etwa so einsetzt, wie Glasscheiben in ein Laternengestell; nur werden



a *b* *c*

Abb. 62 *a*–*c*. *Griesheim*-Zelle.
a Gerüst des Anodenkastens; *b* Deckel des mit Kohleanoden ausgerüsteten Anodenkastens; *c* Deckel des mit Magnetitanoden ausgerüsteten Anodenkastens.

diese Diaphragmenplatten natürlich nicht eingeschoben, sondern mit Zement verkittet und abgedichtet. Auf diese Kästen, deren Seitenflächen nunmehr von den 6 oder 4 Diaphragmen eingenommen werden, setzt man einen Deckel (Abb. 62*b*) aus armiertem Beton auf, durch dessen Bohrungen die Ansatzstücke von 6 Kohleelektroden derart durchtreten, daß die wirksamen Breitteile der Kohleanoden im Innern des Kastens parallel zu den Diaphragmen und in etwa 4 *cm* Abstand von ihnen zu stehen kommen. Ein Fülltopf aus gelochtem Steinzeug, welcher durch eine zentrale Bohrung des Deckels (Abb. 62*b* und *c*) in den Kasten herabreicht, dient zur Aufnahme festen Salzes bzw. zur Nachsättigung der Anodenlösung. Abb. 62*c* stellt einen mit Magnetitelektroden ausgerüsteten Anodendeckel dar.

Jede Anodenzelle ist 1,1 *m* lang, 0,75 *m* breit, 1 *m* hoch. Die Kohlenanoden sind 6—8 *cm* dick, ihr plattenförmiger Teil ist 60 *cm* hoch und 30 *cm* breit, der Ansatz 12 *cm* lang. Im letzten Jahrzehnt ersetzten die meisten Fabriken die Kohleelektroden durch Magnetitelektroden von etwa 5 *cm* Durchmesser.

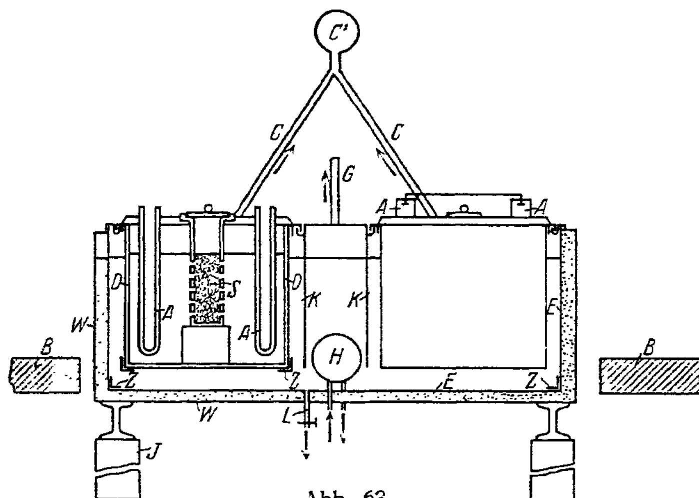


Abb. 63.
Vertikalschnitt einer *Griesheim*-Zelle mit Magnetitelektroden.
A Magnetitanoden; *B* Fußboden; *C* Chlorabzugsrohr; *C'* Chlorsammelleitung; *D* Zementdiaphragma; *E* Eisenwanne; *G* Wasserstoffableitung; *H* Heizrohr für Dampf; *J* Isolatoren; *K* Kathoden; *L* Laugenablaß; *S* Salztopf; *W* Wärmeisolation; *Z* Verstärkende Winkeleisen.

Die fertig zusammengestellten und abgedichteten Anodenzellen werden mittels Flaschenzuges in das Bad nach Art der Abb. 63 eingesetzt, welche einen Vertikalschnitt durch die Zelle in schematischer Form darstellt. Diese Zellen bestehen aus starken, genieteten und versteiften Eisenblechen von 4,8 *m* Länge bei 3,8 *m* Breite mit 1 *m* Höhe. Sie sind mit Fülltrichter, Niveaurohr zum Ablesen des Laugenstandes und mit Ablaßstutzen *L* versehen, durch Wärmeisolation *W* gegen Wärmeverluste geschützt und in Abständen, vom Boden *B* isoliert, auf I-Schienen gelagert. Die Innenflächen dieser Eisenwannen sowohl, wie weitere, zwischen die Anodenkästen eingehängte Eisenbleche *K* dienen als Kathoden. Die gegenseitigen Entfernungen sind so gewählt, daß die mittleren Abstände zwischen Magnetitanoden *A* und den gegenüberstehenden Kathodenflächen rund 10 *cm* betragen. Jede Zelle nimmt 12 Anodenzellen in zwei Reihen zu 6 auf. Zwischen beide Reihen wird nahe dem Zellenboden ein Heizrohr *H* geführt, welches von Abdampf durchströmt wird und die Zellentemperatur während der Elektrolyse auf etwa 90° hält. Nach dem Zusammensetzen werden die Zellen mit Salzlösung (bei KCl 20° *Bé*) gefüllt und unter Strom gesetzt.

30—33 solcher Bäder, von denen jeweils 28 unter Strom stehen und 2500 *Amp.* aufnehmen, bilden ein in Serie geschaltetes System. Drei derartige Zellensysteme bilden eine Anlage von „Normalgröße" (etwa 2100 *PS*).

Das Chlor wird aus den einzelnen Anodenkästen durch geschwärzte gabelförmige Abzugsrohre *C*, welche durch je zwei gegenüberstehende Anodendeckel treten, in eine Sammelleitung *C'* und zu den Chlorkalkkammern od. dgl. geführt. Die Lauge wird periodisch bei *L* in einen unter dem Zellenraum vorgesehenen Kellerraum abgezogen.

Der Betrieb dieser Zellen erfordert viel Bedienung: etwa alle 12^h sind die Fülltrichter *S* mit frischem Salz zu beschicken bzw. nachzufüllen (je 4—5 *kg* Salz und etwas Wasser), so oft die Laugenkonzentration etwa 6% *KOH* erreicht, muß die betreffende Zelle ausgeschaltet, ihr Kathodenraum entleert und dann frisch gefüllt werden. Damit dies nicht zu häufig eintritt, sind die Kathodenräume (s. Abb. 63) relativ groß dimensioniert; immerhin ist diese Operation alle 2—3 Tage einmal bei jeder Zelle vorzunehmen. Sollten Anodenkästen schadhaft geworden sein, so gibt sich dies beim Entleeren der Kathodenwannen meist dadurch zu erkennen, daß Anolyt aus ihnen ausfließt (der freilich dann die Kathodenlauge mit Hypochlorit und Chlorat verunreinigt — ein Fall, welcher aber, dank der guten Haltbarkeit der Diaphragmen, selten eintritt). Die Anodenkohlen halten nicht sehr lange, etwa 6—12 Monate, ihre Auswechslung erfordert die Demontage der Anodenkästen.

Dieser relativ große Anodenverschleiß bei der relativ niederen Anoden-Strombelastung ist auf die ziemlich niedrige Stromausbeute zurückzuführen, welche in diesen Zellen erzielbar ist. Sie beträgt durchschnittlich etwa 80% bei Herstellung von 1—1,2 n-Ätzalkalilaugen, und sie fällt bei Überschreitung dieser Konzentration schnell auf 70% und darunter. Der Stromanteil, welcher dabei für die Chlorentbindung verlorengeht (also durchschnittlich 20% der elektrischen Energie), wird für die Zerlegung der durch elektrische Überführung entstehenden Nebenprodukte (Hypochlorit, Chlorat u. s. w.) aufgebraucht, welche unter anodischer Sauerstoffentwicklung vor sich geht. Nun sind die Anodenkohlen im allgemeinen zwar gegen Chlorionen recht widerstandsfähig; sie werden aber schnell unter Kohlensäurebildung angegriffen, wenn Sauerstoff an ihnen elektrolytisch entladen wird (ihr Kohlenstoff dient als Depolarisator). Dabei findet der Aufbrauch der Anodenkohlen nicht bloß an der Oberfläche der Elektrode statt, der Angriff greift vielmehr in ihr Inneres (umso deutlicher, je poröser und inhomogener die Kohlen von Hause aus sind); die Anoden werden mürb, bröcklig, sie zerfallen. Bestehen sie nicht aus Kohlenstoff von hohem Reinheitsgrade (wie etwa künstliche Graphitanoden), so färben sie dabei die Badlösung dunkelbraun bis schwarz u. s. w. Tatsächlich sind die Laugen, welche man aus den *Griesheim*-Zellen abzieht, immer stark gefärbt und müssen im weiteren Fabrikationsgange entfärbt werden. Ein anderer erheblicher Nachteil besteht darin, daß sich die durch Anodenangriff gebildete Kohlensäure dem Chlor beimengt und sowohl die Chlorkalkfabrikation als auch die Chlorverflüssigung erschwert. Beträgt der Kohlensäuregehalt des Chlors nur wenige Prozente, so fällt dies nicht sehr stark ins Gewicht, steigt er aber höher an, so verursacht er erhebliche Komplikationen bei der weiteren Verarbeitung. Der Kohlensäuregehalt des elektrolytischen Chlors beträgt ungefähr die Hälfte des prozentualen Stromausbeuteverlustes — beim *Griesheim*-Verfahren also rund 10% —, und ein so hoher Gehalt erfordert die Reinigung des Chlors vor seiner weiteren Verarbeitung; sie erfolgt dadurch, daß man das aus den Zellen kommende Gas über Chlorkalk leitet, welches dem Chlor die beigemengte Kohlensäure unter Carbonatbildung und Chlorentwicklung entzieht.

Die Stromverluste verteuern den Betrieb durch den stark vermehrten Anodenaufbrauch und durch die Komplikationen des Betriebes viel mehr als durch den nutzlosen Verbrauch eines Teiles der elektrischen Energie. Da die Anoden umso schneller zerfallen, je geringer ihre Qualität ist, kann man diese Verlustquellen durch Verwendung besserer Kohlen einschränken, und tatsächlich ist es *Griesheim* gelungen, ihre Anoden, welche sie in eigener Regie erzeugt, so zu verbessern, daß ihre Haltbarkeit von 3 auf 6—12 Monate gestiegen ist. Anoden aus künstlichem Graphit würden wohl länger halten und ungefärbte Laugen herstellen lassen, aber ihr Preis, der etwa 5mal so hoch ist, läßt ihre Verwendung bei Zellen, welche mit so niedriger Stromausbeute arbeiten, nicht zu. Deshalb bedeutete es

eine wesentliche Verbesserung der *Griesheim*-Zelle, daß es Specketer gelang, die Anoden aus einem neuen, chemisch viel haltbareren Material, aus geschmolzenem Eisenoxyduloxyd herzustellen („Magnetitelektroden", *D. R. P.* 157 122 [1902]; 193 367 [1906]; vgl. auch *D. R. P.* 211 300 [1907] des *Consortiums* und 212 795 Askenasys, nach denen aber kaum Magnetitelektroden fabrikmäßig hergestellt worden sind. Diese schwierige Fabrikation ist vielmehr lange Zeit hindurch ein Monopol *Griesheims* geblieben). Vgl. auch Bd. **III**, S. 296, Abb. 90.

Die Magnetitelektroden werden weder von Chlor noch von Sauerstoff chemisch angegriffen; sie sind mehrere Jahre hindurch verwendbar. Bei der Chloridelektrolyse entwickelt sich an ihnen bei schlechterer Stromausbeute sauerstoffhaltiges (nicht mehr kohlensäurehaltiges) Chlor, welches ohne weiteres, selbst bei höherem Sauerstoffgehalt, für die Chlorkalkfabrikation geeignet ist (bei der Verflüssigung allerdings mindestens ebenso schwer zu behandeln ist wie kohlensäurehaltiges Chlor). Ein weiterer Vorteil ihrer Verwendung bei der Elektrolyse von Kaliumchlorid besteht darin, daß sich bei ihrer Benutzung größere Mengen Kaliumchlorat in den Anodenräumen bilden. Da die Anodenkästen fortlaufend mit frischem Kaliumchlorid gespeist und nur selten entieert werden, reichert sich das Kaliumchlorat in ihnen an, krystallisiert allmählich aus und kann als verwertbares Nebenprodukt gewonnen werden. Durch die Verwendung von Magnetitelektroden wird in der *Griesheim*-Zelle somit ein Teil der Stromverluste wieder durch Gewinnung dieses Nebenproduktes ausgeglichen.

Diesen so bedeutenden Vorteilen stehen freilich einige Nachteile gegenüber, deren wichtigster darin besteht, daß die Verwendung von Magnetitelektroden cet. par. (also bei gleich großer Strombelastung der Zellen u. s. w.) einen Mehraufwand an Spannung, also an elektrischer Energie, verursacht. Während nämlich die Elektrolyse bei der oben angeführten normalen Strombelastung der Zellen mit 2500 *Amp.* mit Kohlenanoden eine Zellenspannung von 3,6 *V* beansprucht, die freilich im Laufe des Betriebes, bei fortschreitender Aufzehrung der Anoden, Verschlechterung der Kontaktverbindungen u. s. w. allmählich auf 4 *V* steigt, sind die normalen Strombelastungen der Zellen beim Einbau von Magnetitelektroden nur bei einer um 0,4—0,5 *V* höheren Zellenspannung herzustellen. Die Magnetitelektroden sind auch sehr spröde, ein Verschleiß durch Brüche ist nicht ganz auszuschließen, sie leiten den Strom schlechter und können nur in Stabform und nicht in Plattenform hergestellt werden. Um diesen Eigenschaften besser Rechnung zu tragen, stellt man sie in Form von Hohlkörpern her (s. Abb. 90, S. 296) und verkupfert sie innen, um die Strombahn, welche durch die Elektrode führt, zu verkürzen. Dazu gießt man sie bei ihrer Erzeugung in zylindrische Formen, wartet, bis das flüssige Oxyd an seinen Außenflächen erstarrt ist, gießt den noch flüssig gebliebenen Inhalt wieder aus und nimmt den erstarrten, noch glühend heiß, aus der Form. Nach sorgfältiger langsamer Auskühlung verkupfert man dann die erhaltenen Formkörper an ihren Innenseiten auf elektrolytischem Wege und stellt die Stromverbindung innen her.

Die Vorteile der Verwendung dieser Magnetitelektroden sind — bei der Chlorkaliumzerlegung, und vorzugsweise wird ja diese Elektrolyse in *Griesheim*-Zellen durchgeführt — so bedeutend, daß es dieser Neuerung zum großen Teile zuzuschreiben ist, daß die *Griesheim*-Zelle so lange konkurrenzfähig geblieben ist; ihre einfache Konstruktion und ihre Betriebssicherheit hat das Übrige dazu getan.

Magnetitelektroden sind auch in anderen Zellentypen bei der Chloridzerlegung verwendbar, sie weisen aber in Zellen, welche mit höheren Stromausbeuten arbeiten, lange nicht dieselben Vorteile auf, weil ja die Lebensdauer der Anodenkohlen in diesen Zellen von Haus aus viel größer ist, weil auch mit Kohleanoden ein Chlorgas erzeugt wird, welchem nur wenig Kohlensäure beigemengt ist, so daß der Nachteil des höheren Aufwandes an elektrischer Energie kein ebensolches Gegengewicht

findet u. s. w. Die etwas unbequeme Form der Elektroden, ihr relativ hoher elektrischer Widerstand, welcher noch weiter erhöhten Spannungsaufwand bei Herstellung höherer Stromdichten verursacht, sprechen dabei auch mit. So ist zwar die Magnetitelektrode auch bei anderen Zellentypen gelegentlich für Chloridzerlegung angewendet worden, sie hat sich aber dabei nicht dauernd eingebürgert. Hingegen verwenden die meisten der nach dem *Griesheim*-Verfahren eingerichteten Anlagen Magnetitelektroden an Stelle der früher benutzten Elektroden aus künstlichen Kohlen.

Systeme, in welchen der Elektrolyt während der Elektrolyse bewegt wird.

a) Zellen mit Filterdiaphragmen.

Die erste, bei der *Griesheim*-Zelle angewandte Methode, die Elektrolyse periodisch zu unterbrechen, also den Betrieb diskontinuierlich zu führen, liefert relativ verdünnte Kathodenlaugen, zu deren Konzentrierung relativ viel Wärmeenergie aufzuwenden ist, und sie erfordert zu ihrer Durchführung viel Bedienung. In einer Normalanlage *Griesheims* von 2100 *PS* werden 17 Mann bei Tag und und Nacht, ferner mindestens 2 Mann zum Füllen und Entleeren der Kathodenräume, insgesamt also etwa 60 Arbeiter im Zellenraume benötigt.

Die zweite der auf S. 245 angeführten Methoden gestattet es, die Elektrolyse kontinuierlich und mit höherer Stromausbeute durchzuführen; sie liefert konzentriertere Kathodenlaugen, erfordert geringere Bedienung, läßt die Anwendung größerer Stromdichten, also die Verwendung relativ kleinerer Zellen bei gleicher Produktion zu und erfreut sich deshalb viel größerer Beliebtheit und Verbreitung.

Möge RIEKMANN (E. A. LE SUEUR) und *M. L. B.* in ihren *D. R. P.* 60755 (1892, entsprechend dem *E. P.* 5983 [1891]) bzw. 73651 [1894] auch die Anwendung dieser Methode vorgeschwebt haben, so gebührt doch zwei englischen Erfindern, dem bekannten Chemiker HARGREAVES, welcher hier im Vereine mit BIRD arbeitete, das unstreitige Verdienst, die Methode, den Elektrolyten kontinuierlich gegen die Kathode zu führen, zuerst klar zum Ausdruck gebracht zu haben und eine Zellenkonstruktion zu ihrer Anwendung ersonnen zu haben, welche in ihrer Grundform bis heute vorbildlich geblieben ist (*D. R. P.* 76047 [1894]; *E. P.* 18173 [1893], ferner *E. P.* 18039, 18871 [1892], 5197, 5198, 14131 [1893], 835 [1894], 17161, 21178, 25519 [1897], 15520 [1898], 19368 [1902], 18937, 25331 [1904]).

Um dieses Ziel zu erreichen, wandten HARGREAVES und BIRD den Kunstgriff an, den Anodenraum, dem sie die Form eines langgestreckten, schmalen Parallelepipeds erteilten, an seinen Breitflächen durch „Filterdiaphragmen" abzuschließen, die Anoden im Innern dieses Kastens anzuordnen, die Kathoden von außen an die Filterdiaphragmen anzudrücken und nur das Innere des Anodenkastens mit Elektrolyt zu füllen (s. Abb. 64, nach ASKENASY, Einführung in die technische Elektrochemie). Während der Elektrolyse sickert der im Anodenkasten enthaltene Elektrolyt, der Schwerkraft bzw. dem hydrostatischen Druck folgend, durch das poröse Diaphragma wie durch ein Filter durch, benetzt, bespült dabei die Kathode und tropft von ihr auf den Boden der sonst nur mit Gas, ev. Dampf erfüllten Kathodenkammer ab.

Die HARGREAVES-BIRD-Zelle wurde zunächst in einer Versuchsanlage in Farnworth erprobt (Bericht über einen dort ausgeführten 59tägigen Versuch s. Electricity 13, 15. September 1897, ebenda GOBAIN, 10. November). Auf die Gesamtdiaphragmenfläche von 9,25 m^2 wirkte ein Strom von mehr als 2000 *Amp.* In 24^h wurden 105,7 *kg* Kochsalz zerlegt und lieferten 165 *kg* Chlorkalk mit 37% aktivem Chlor und 162 *kg* krystallisierte Soda, die 97 *kg* wasserfreien Carbonats entspricht; denn es wurde zunächst neben Wasserdampf — um die Benetzung der Kathoden zu erleichtern — auch Kohlensäure in die Kathodenkammern geblasen, wohl um das schnellere OH'-Ion durch das trägere CO_3''-Ion zu ersetzen.

Die erste industrielle Anlage wurde dann von der ELECTROLYTIC-ALCALI Co. in Middlewich errichtet. Diese Gesellschaft verwendete bergmännisch gewonnene

Salzsole, die direkt in die Anodenkasten der Zellen gepumpt wurde. Die Anlage in Middlewich (Chesire) bestand zuerst aus 56 Zellen, welche in 4 Gruppen zu 14 Zellen eingeteilt waren; die Zellen jeder Gruppe wurden in Serie, die 4 Gruppen parallel geschaltet; die Strombelastung der Zellen betrug 2000—2200 *Amp.*, die Zellenspannung 4,2 *V.* Durch die Diaphragmenflächen flossen 275 *Amp.* je 1 m^2. Die Anlage wurde später etwas vergrößert, und es wurden analoge Anlagen in der WEST VIRGINIA PAPER PULP CO. in Mechanicville (N. Y.), eine Anlage in Piemont,

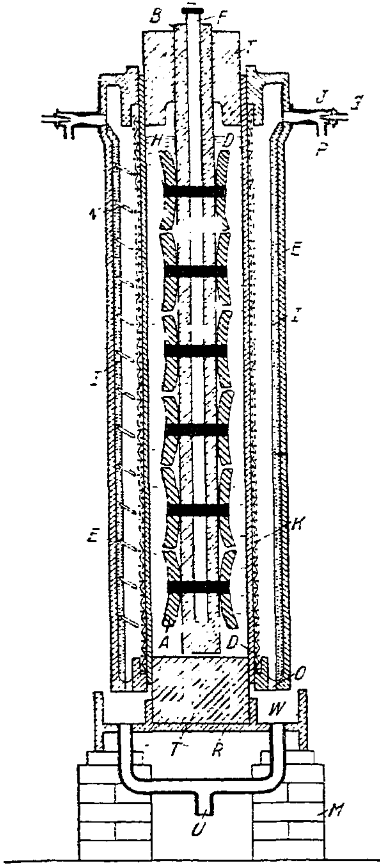


Abb. 64.
HARGREAVES-BIRD-Zelle. *A* Anodenplatten; *B* Kohlenzuführungen; *D* Diaphragma; *E* eiserne Deckel; *F* Metallseele (?) der Kohlenzuführungen; *H* Verbindungsbolzen; *G*, *I*, *P* Dampf- und Kohlensäureinjektor; *K* Kathode; *L* Stromzuführungsschiene; *M* Mauerwerk; *N* Kupferstützen; *O* Ablauf; *R* Grundplatten; *T* Betonrahmen; *U* Laugeableitung; *W* Sammelrinne.

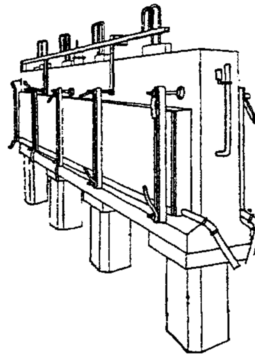


Abb. 65.
ALLEN-MOORE-Zelle.

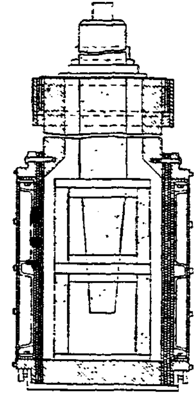


Abb. 66.
Vertikalschnitt durch die ALLEN-MOORE-Zelle.

über welche HARRISON (*Engin-Mining Journ.* 83, 137) nähere Angaben machte, ferner eine kleine Anlage von 16 Zellen in der Papierfabrik BRIGL und BERGMEISTER in Österreich errichtet, deren Arbeitsweise BILLITER und NUSSBAUM kontrolliert haben, u. s. w. (vgl. BILLITER, Technische Elektrochemie **II**, 161; Halle 1924).

So sinnreich die Grundanordnung der Zelle ist, so elegant die Konstruktion im allgemeinen war, ließ die Detailarbeit sowohl in konstruktiver Hinsicht wie in der Auswahl der verwendeten Materialien leider viel zu wünschen übrig, und dies hatte zur Folge, daß die Verbreitung dieser Zelle gering blieb und daß sie sich erst einführte, als sie von anderen im Detail umkonstruiert wurde. So hat die ALLEN-MOORE-Zelle, welche kein einziges neues, erfinderisches Moment zur Ausführung bringt, gänzlich auf der Grundanordnung HARGREAVES' und BIRDs fußt, sie aber sauber durchbildet, erst den Erfolg geerntet, der HARGREAVES und BIRD versagt geblieben ist, obwohl sie Pionierarbeit geleistet haben. Entwicklungsgeschichtlich von größter Bedeutung, ist die ursprüngliche HARGREAVES-BIRD-Zelle technisch unwichtig geblieben; ihre Konstruktion mag deshalb nur an Hand der Form näher beschrieben werden, welche ihr ALLEN-MOORE erteilt haben und in welcher sie größere Verbreitung gewonnen hat (bezüglich der Einzelheiten der ursprünglichen HARGREAVES-BIRD-Zelle s. BILLITER, l. c., Bd. **II**, 153 ff., NUSSBAUM in ASKENASY, Technische Elektrochemie).

Die ALLEN-MOORE-Zelle wird in mehreren Größen ausgeführt (s. Abb. 65 und 66) und arbeitet zufriedenstellend. Am verbreitetsten ist ein Typ, welcher

für 1000—1200 *Amp.* Strombelastung gebaut ist. ferner ein etwas größerer für 1600—2000 *Amp.* Letztere Zelle ist 3,40 *m* lang, 0,55 *m* breit, 1,04 *m* hoch; sie wird (s. Abb. 65) auf 42 *cm* hohen isolierenden Sockeln aufgestellt. Über die Wirkungsweise seiner Zellen hat MOORE selbst ausführliche Angaben gemacht (*Chem. metallurg. Engin.* **23**, 1011, 1072, 1125 [1920]). Wie HARGREAVES-BIRD heizt er seine Zellen meist durch Einblasen von Dampf in die Kathodenkammer. Die Stromdichte beträgt bei der geheizten Zelle etwa 450 *Amp.* je 1 m^2 bei 3,6 *V* Anfangsspannung, welche aber allmählich ansteigt und nach 2 Monaten etwa 4,2 *V* beträgt.

Die Anoden, welche nach HARGREAVES-BIRD aus Gaskohle od. dgl. in ziemlich komplizierter Art aufgebaut wurden und doch unregelmäßige Form aufwiesen (die zahlreichen auf diese Anodenkonstruktion entnommenen Patente lassen schon darauf schließen, daß ihre Herstellung erhebliche Schwierigkeiten verursachte), werden aus künstlichem Graphit zusammengesetzt. Stark dimensionierte Graphitklötze (deren Enden man auf Abb. 65 und 66 über den Zellendeckel ragen sieht) werden vertikal in die Anodenkammer eingeführt und mit einem System von Graphitplatten verbunden, welche sich in wenigen Zentimetern Abstand von den Diaphragmen zu einer diesen parallelen Fläche schließen (etwa nach dem Schema der Abb. 67, *D. R. P.* 282 749). Die Klötze dienen dabei als Träger und Stromzuführer, die eigentlichen Elektroden werden von den Graphitplatten gebildet.

Die Anodenkammern werden aus einem starken Eisenbetonrahmen gebildet; bei kleineren Zellen ist dieser ⊔-förmig und dient einem gesonderten Zementdeckel als Stütze (Abb. 65); bei größeren Zellen umschließt der Betonrahmen die ganze Anodenkammer im Viereck, so daß seine obere Langseite zugleich als Zellendeckel dient. An die offenen Seitenflächen der Betonrahmen werden die Diaphragmen und an diese die Kathoden aus perforiertem Eisenblech gepreßt; die Ränder müssen dabei an ihrem ganzen Umfang gut abgedichtet sein. Bei kleineren Zellen wird die Anodenkammer mit Diaphragmen und Kathoden in ein Eisenblechgehäuse eingesetzt, welches als Kathodenkammer dient (Abb. 66); bei größeren Zellen werden die Kathoden durch eigene, flache Kästen überdeckt (Abb. 66, 65), aus deren Unterteil die Lauge durch Rohre abfließt (eine Konstruktionsweise, welche zuerst von TOWNSEND angegeben worden ist).

Die Diaphragmen (welche HARGREAVES-BIRD aus Zement-Asbest-Kompositionen herstellten in Form spröder Platten, welche nennenswerten elektrischen Widerstand im durchtränkten Zustande aufwiesen und häufigen Brüchen ausgesetzt waren) bestehen aus Asbestpappe, deren Herstellung in den letzten Dezennien derart verbessert worden ist, daß ihre Haltbarkeit von wenigen Wochen auf 3—9 Monate gesteigert werden konnte, und welche etwa 1,8mal größeres Porenvolumen als die HARGREAVES-BIRD-Kompositionen aufweisen. Der größere Querschnitt der Flüssigkeitsfäden, welche die Stromleitung im Diaphragma übernehmen, sobald es mit Salzlösung durchtränkt ist, bedingt eine erhöhte Leitfähigkeit und ermöglicht die größere Strombelastung (450—475 *Amp.*/m^2 gegen 250 *Amp.*/m^2 bei HARGREAVES-BIRD).

In die Anodenkammer wird nahezu gesättigte Kochsalzlösung eingeführt; das Niveau des Anolyten wird auf automatischem Wege (durch Schwimmerventil) konstant gehalten. Der Anolyt, welcher Chlor gelöst enthält und immer etwas sauer ist (infolge der bei der Einwirkung des Chlors auf Kohlenwasserstoffe, deren Anwesenheit in den Anoden nie völlig auszuschließen ist, abgespaltenen Salzsäure u. s. w.), dringt durch das Diaphragma und trifft im Diaphragma auf die von der Kathode her durch elektrische Überführung gegen die Anode bewegten OH'-Ionen, welche er durch seine Gegenbewegung am Vordringen in den Anodenraum hemmen soll — eine Aufgabe, die ziemlich vollständig erfüllt wird —, dringt dann weiter bis zur Kathode, bespült sie, tropft von ihr ab und führt dabei das kathodisch gebildete Ätzalkali mit sich auf den Boden der Kathodenkammer, aus der es kontinuierlich abfließt.

Das Diaphragma steht somit auf der Kathodenseite mit alkalischer, auf der Anodenseite mit saurer Lösung in Berührung. Bei sehr großer Durchflußgeschwindigkeit der Lösung durch das Diaphragma (bzw. bei entsprechend niedriger Strombelastung pro 1 m^2) dringt also die saure Lösung tiefer in das Diaphragma ein, bei zu langsamer Durchflußgeschwindigkeit (bzw. zu hoher Strombelastung) vermag umgekehrt die durchdiffundierende Lösung die Bewegung der OH' gegen die Anode nur unvollständig zu hemmen; das Diaphragma wird dann zwar in seiner Gänze mit alkalischer Lösung getränkt, doch gelangt Alkali dabei auch in die Kathodenkammer und führt daselbst eine rasche Abnahme der Stromausbeute und eine rasche Zunahme des Anodenverschleißes herbei. Die Leistung der Zelle ist somit eine Funktion der angewandten Stromdichte und der Durchlässigkeit der Diaphragmen für die Lösung; die günstigsten Verhältnisse sind dann herzustellen, wenn der Übergang sauer-alkalisch im Innern des Diaphragmas oder an der an die Anodenkammer angrenzenden Diaphragmaoberfläche statthat. Nun gibt es aber praktisch kein Filterdiaphragmenmaterial, welches dauernd sowohl gegen Säure (wenn auch ganz verdünnte Säure) und gelöstes Chlor wie gegen Alkali beständig ist. Asbest ist zwar recht widerstandsfähig gegen Laugen, aber gegen Säure empfindlich, und dieser Umstand bedingt es, daß die Diaphragmen, welche man in diesen Zellensystemen anwenden kann, nur beschränkte Haltbarkeit aufweisen und in kürzerer oder längerer Zeit den Zusammenhalt verlieren, brüchig werden und zerfallen, was Betriebsstörungen, erhöhte Bedienung (für das Außerbetriebnehmen der schadhaft gewordenen Zellen, Öffnen derselben, Auswechseln der Diaphragmen u. s. w.) beansprucht.

Daß Asbestpappen überhaupt längere Zeit hindurch als Diaphragmenmaterial in solchen Zellen verwendbar sind, ist darauf zurückzuführen, daß sie sich selbst während der Elektrolyse mit Schutzhäutchen überziehen. An den Stellen, an welchen nämlich die durchsickernde Lösung auf alkalische Lösung stößt, scheiden sich aus den immer gegenwärtigen Verunreinigungen der Anodenlösung schwerlösliche Hydroxyde des Magnesiums, Calciums u. s. w. aus, welche den Asbest bedecken und ihn vor zu schnellem Angriff schützen. Wirken diese Verunreinigungen der Salzlösung dadurch günstig ein, so übt ihre Gegenwart leicht aber auch sehr nachteilige Folgen aus: die Diaphragmenporen verstopfen sich, die Zellenspannung steigt durch die hierdurch bedingte Verengerung der Strombahnen, die Durchlässigkeit der Diaphragmen für die Flüssigkeit nimmt ab, die Gegenbewegung des Elektrolyten wird dadurch bald unzureichend, die Ätzalkalikonzentration steigt im Kathodenraum an, es gelangen immer steigende Alkalimengen in die Anodenkammer, die Ausbeute sinkt und kann bald unter ein erträgliches Maß fallen. Obgleich daher ein Teil der Verunreinigungen der Ausgangssalzlösung dazu beiträgt, die Haltbarkeit der Diaphragmenmasse zu erhöhen, wirken die Verunreinigungen doch vorwiegend schädlich bei der Elektrolyse. Besonders schädlich ist dabei die Verunreinigung der Lösung durch Sulfate (Glaubersalz, $MgSO_4$ u. s. w.), weil die Sulfationen bei ihrer Entladung an der Anode in SO_3 und O zerfallen, also Sauerstoff abgeben, welcher die Anoden unter Kohlensäurebildung angreift, während sich aus den SO_3-wieder SO_4''-Ionen zurückbilden. Die SO_4''-Ionen reichern sich deshalb im Anolyten mit der Zeit an, ihre schädigende Wirkung nimmt zeitlich immer zu, auf ihre Fernhaltung bzw. ihre Entfernung aus der Lösung muß daher Bedacht genommen werden.

Aus allen diesen Gründen wird die Kochsalzlösung einem Reinigungsprozeß unterworfen, ehe man sie in die Zellen leitet, um den größten Teil der Verunreinigungen außerhalb der Zellen auszufällen, u. zw. SO_4'' mittels Bariumchlorids, den größten Teil der anderen Verunreinigungen durch Ätznatron. Eine Lösung, welche in 1 l $CaCl_2$ 1,02 g, $MgCl_2$ 1,08 g, $CaSO_4$ 2,10 g, $NaCl$ 285,62 g enthielt, zeigte nach Zusatz von so viel $NaOH$, daß 1% $NaOH$ in der Lösung im Überschuß blieb, in 1 l nur mehr noch $CaCl_2$ 0,0 g, $MgCl_2$ Spur, $CaSO_4$ deutliche Spuren, Na_2SO_4 2,20 g, $NaCl$ 286,76 g, Unlösliches 0 (MOORE, l. c.).

Wenn diese Reinigung auch weitgehend ist (die Entfernung des verbleibenden Na_2SO_4 mittels $BaCl_2$ bietet ja keine Schwierigkeiten), so ist sie doch nicht ganz quantitativ; die deutlichen Spuren noch zurückbleibender Beimengungen reichen zwar dazu aus, das Diaphragma vor zu schnellem Angriff zu schützen, sie führen aber auch ziemlich bald eine Verstopfung seiner Poren herbei, welche eben, wie oben angeführt, schon innerhalb von 2 Betriebsmonaten eine Spannungssteigerung um 0,6—0,7 *V* (also um etwa 16%) verursacht. Beschleunigt wird diese Verstopfung auch durch Graphitpartikelchen (infolge Anodenzerfalls). Deshalb schaltet MOORE die Zellen etwa nach 30, höchstens 60 Tagen des Betriebes aus und reinigt sie 2 Tage lang mittels durchgeleiteten Wassers. Die Spannungssteigerung wird dadurch etwas verzögert; sie bleibt aber immerhin recht erheblich, und man hat nach 3 Betriebsmonaten bereits mit Klemmenspannungen von rund 5 *V* zu rechnen.

DE NORA-Zelle. Ähnliche Zellen stellt DE NORA in Italien her; anstatt sie *aber auf den Boden zu stellen*, läßt er sie *von 2 Laschen herabhängen*, die auf den Stromzuführungen ruhen, und benutzt Asbestgewebe als Diaphragma.

Normalerweise werden in diesen Zellen Ätznatronlösungen mit 100 *g NaOH in 1 l* (neben etwa 130 *g* unzersetztem *NaCl*) mit Stromausbeuten von etwa 92% und durchschnittlicher Betriebsspannung von etwa 4,2 *V* erzeugt. Die Graphitanoden sind etwa 16—18 Monate lang zu verwenden, die Diaphragmen halten 3—9, im Mittel also 6 Monate. Die Haltbarkeit der Betonrahmen, welche die Anodenkammern umschließen, soll noch zu wünschen übrig lassen.

In dieser letzten Hinsicht befriedigt die Zellenkonstruktion NELSONS (*E. P.* 10604, 10605 [1915], welcher sich gleichfalls die Zelle HARGREAVES-BIRDS zum Vorbild genommen hat, die er aber in etwas originellerer Weise umgebildet hat als ALLEN und MOORE, wesentlich besser. In der NELSON-Zelle wird nämlich die Diaphragmakathode sackförmig gestaltet (s. Abb. 67); sie umschließt die Anodenkammer also auf 3 Seiten; nur die 2 Stirnseiten und der Deckel werden aus Zement hergestellt.

Die feste, sackförmige Kathode *6* wird innen zunächst mit einer Lage Asbestgewebe, dann mit Asbestpapier *21* ausgelegt. Sie ist mittels Winkeleisens *3*, *4*, *13* (Abb. 67) mit dem äußeren Blechgehäuse *1* verbunden; die Stirnenden werden

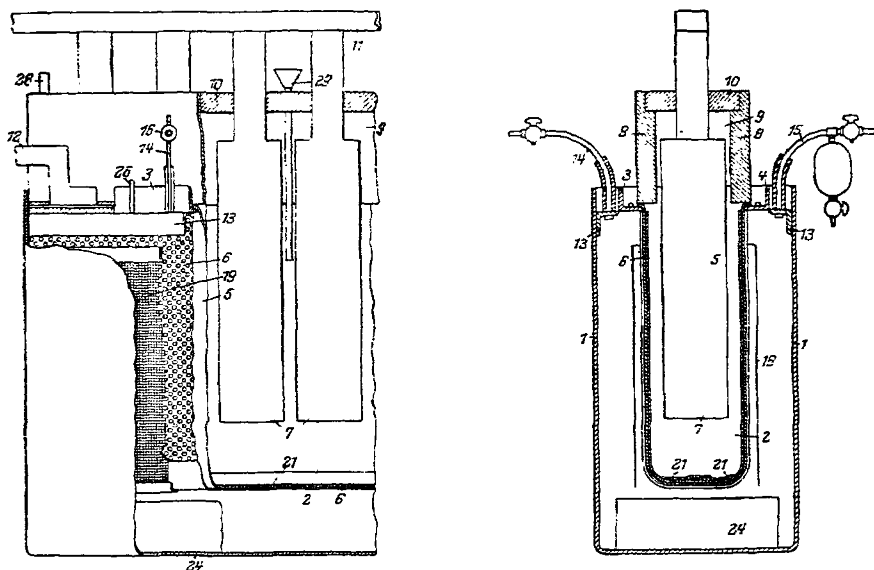


Abb. 67. NELSON-Zelle, Schema. *1* Eisenwanne; 2 Elektrolyt; *3*, *4*, *13* Winkeleisen; *6* sackförmige Kathode; *7* Anoden; *8*, *10* Anodendeckel; *9* Gasraum für Cl_2; *11* Stromzuleitung; *12* Stromanschluß; *14* Dampfauslaßrohr; *15* Dampfeinlaßrohr; *19* Spritzwand; *21* Asbestpapier; *23* Trichterrohr für Speiselösung; *26* Gasableitung für H_2; *28* Gasableitung für Cl_2.

innen mit einer dicken Lage von Zement bedeckt, welche auch zur seitlichen Abdichtung der Kathodenenden dient. Die Deckel werden auf die entsprechend geformten und durch Winkeleisen verstärkten Oberkanten *3*, *4* der Kathode aufgesetzt und bestehen aus einfachen Teilen, *8*, *10*, aus armiertem Beton oder Schiefer. So werden die Stellen, welche gegen den Anolyten abzudichten sind, auf ein Minimum reduziert und möglichst kurz gestaltet (und gerade diese Abdichtung ist schwieriger und wenig dauerhaft, während die Abdichtung gegen Gas keine Schwierigkeiten bereitet). Die Konstruktion ist sinnreich, einfach und billig. Als Anoden werden Stäbe aus künstlichem Graphit von ovalem Querschnitt benutzt, die gleichfalls wohlfeiler sind als die zusammengesetzten Anoden, welche früher beschrieben worden sind. Durch Tränkung mit entsprechenden Substanzen (Paraffin od. dgl.) soll ihre Haltbarkeit verdoppelt bis verdreifacht werden können.

Die NELSON-Zelle wird von der WARNER CHEMICAL CO., New-York, ausgeführt. Diese richtete während des Krieges im Edgewood Arsenal (Maryland, U. S. A.) eine Monsteranlage ein. Nicht weniger als 3552 Zellen von je 1000 *Amp.* Stromkapazität erzeugten daselbst Chlor. Es war die Zeit, in welcher in den Vereinigten Staaten von Amerika täglich etwa 650 *t* Chlor für Kriegszwecke (hauptsächlich zur Erzeugung von Gaskampfstoffen) hergestellt wurden. Die ausführende Firma garantierte pro Zelle eine Produktion von 29,48 *kg* Ätznatron und 27,32 *kg* Chlor im Tag (was etwa einer Stromausbeute von 82% entsprechen würde). Diese niedrigen Garantien wurden übertroffen; denn die Zelle arbeitet mit etwa 90% durchschnittlicher Stromausbeute, wobei sie Laugen mit etwa 100 *g* $NaOH$ in 1 *l* liefert. Die Zu- und Ableitung der Lösungen und des Gases erfolgen in ähnlicher Weise wie bei der ALLEN-MOORE-Zelle. In Europa hat eine in Mitteldeutschland nach dem Kriege aufgestellte Anlage ihren Betrieb bald eingestellt, die KELLNER-PARTINGTON-Gesellschaft verwendet aber in ihren Werken in Sarpsborg (Schweden) und in Hallein (Österreich) die NELSON-Zelle zur Herstellung ihrer Bleichlaugen.

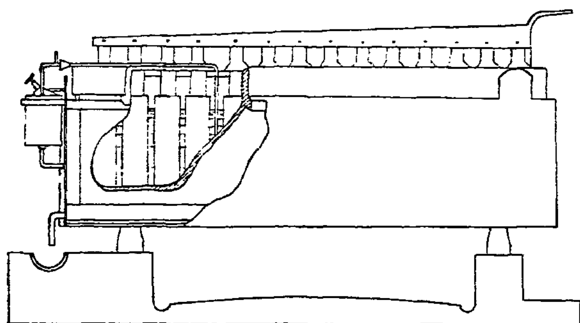


Abb. 68. NELSON-Zelle.

Eine große Gefahr bei der Arbeit mit derartigen Zellen besteht darin, daß man leicht wasserstoffhaltiges Chlor gewinnt, dessen Verflüssigung nicht nur schwierig, sondern sogar äußerst gefährlich ist. Besonders bei der NELSON-Zelle kann Wasserstoff leicht an den Kathodenenden in den Anodenraum dringen, wenn deren Abdichtung gegen die Stirnwände defekt wird, und tatsächlich greift die saure Anodenlösung Zement an, führt dazu, daß er mürb und bröcklig wird u. s. w., ein Umstand, welcher auch die Lebensdauer der ⊔-förmigen Umfassung der Anodenkammern bedeutend herabsetzt. Wasserstoff gelangt aber in noch unangenehmerer Weise dadurch in den Anodenraum, daß die Diaphragmen leicht von Rost durchsetzt werden. Die dem Kathodenblech anliegenden Rostschichten werden dann elektrolytisch zu Eisen reduziert, welches durch den Asbest hindurch bis in den Anodenraum wächst, so daß sich dann im Anodenraum selbst Wasserstoff abscheidet, der den Elektrolyten aufwirbelt und sich dem Chlorgas beimengt. Besonders leicht tritt dies ein, wenn man genötigt ist (infolge Stromstörungen od. dgl.), den Betrieb der Zellen zeitweise zu unterbrechen, weil die schwach saure, chlorhaltige Anodenlösung, welche dann durch das Diaphragma zur Kathode diffundiert, ohne daß dort Reduktion und Alkalibildung vor sich geht, die Bildung von Rostflecken ganz außerordentlich befördert.

Krebs (*F. P.* 627865 [1927], 630799 [1927]) hat die Nelson-Zelle in wirkungsvoller Weise verbessert. Die Krebs-Zelle (Abb. 69) unterscheidet sich von der Nelson-Zelle dadurch, daß die Kathoden als selbständig geschlossener Kasten ausgebildet werden, die also auch an den Stirnwänden geschlossen sind, um die Störungen durch Leckwerden der Verbindungen an diesen Stellen von vornherein auszuschließen

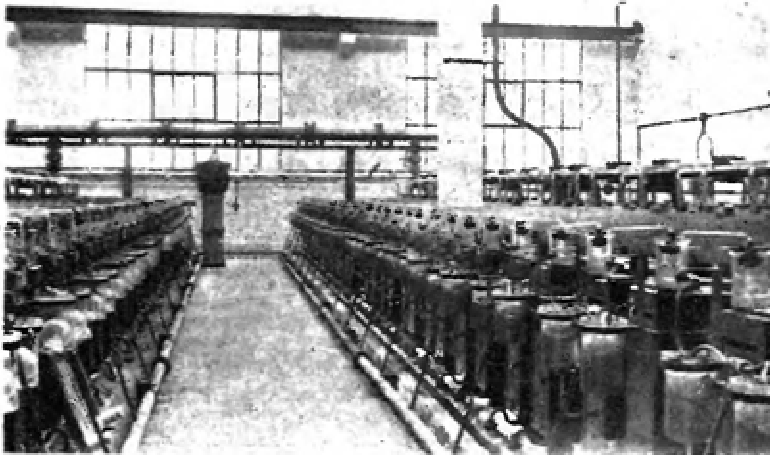


Abb. 69. Anlage mit Krebs-Zellen.

und die Demontierbarkeit der Zellen zu erleichtern. Die Kathodenbleche sind in neuartiger Weise perforiert und profiliert, und das Diaphragma wird anders eingelegt als bei Nelson. Während dieser eine doppelte Lage von Asbestpapier verwendet, legt Krebs Asbestpapiere so übereinander, daß die Dicke des Diaphragmas unten größer wird als oben, um der Zunahme des hydrostatischen Druckes in den tieferen Zonen bis zu gewissem Grade Rechnung zu tragen. Krebs bringt auch eine Zellenanordnung zur Ausführung (Abb. 70), in welcher die Kathode doppel-U-förmig gestaltet ist, so daß zwei Reihen von Anoden in einer Zelle (gleichsam in einer Zwillingszelle) verwendet werden können, um größere Einheiten zu bilden. In anderen schaltet Krebs 2—3 Elemente à 2000 *Amp.* in einem gemeinsamen Kasten parallel, um Einheiten für 4000—6000 *Amp.* zu gewinnen, die Zellen können um etwa 20—25% überlastet werden.

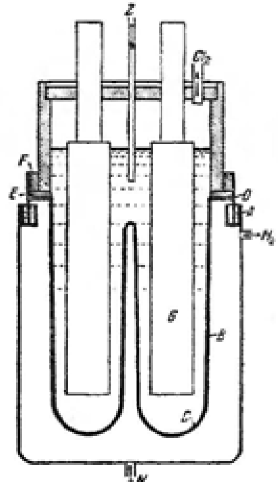


Abb. 70.
Schnitt durch eine Krebs-Zelle von 2000 *Amp.*

Jedes Element besteht aus der doppelt U-förmig geformten Kathode *B* mit eigenartiger Perforierung und dem enganliegenden Diaphragma *C* aus Asbest. Die beiderseitig wirkenden Graphitelektroden *G* hängen im Elektrolyten. Die Kathoden *B* sind an T-förmigen Rahmen *D* angeschweißt, welche zur Stromzuführung dienen. *E* ist eine Heftmasse für das Diaphragma und *F* ein leicht herausnehmbarer Dichtungskitt. *A* ist ein hydraulischer Verschluß, bei Cl_2 entweicht das Chlor und bei H_2 der Wasserstoff; die Zuführung der Sole erfolgt bei *Z*, und die Alkalilauge fließt bei *N* ab.

Die Diaphragmen halten etwa $^3/_4$ Jahre lang, freilich nur dann, wenn man sehr reine Salzlösungen verwendet, die getränkten Anoden aus Acheson-Graphit 18—24 Monate. Sie werden aus ebenen Platten hergestellt und erhalten ihre Stromzuführung und Durchführung durch den Deckel durch einen Rundstab aus Graphit, welcher mit der Platte durch Schraubengewinde verbunden ist. Die Tränkung der Anoden durch Leinöl od. dgl. hat ihre Lebensdauer in ganz nennenswerter Weise erhöht; sie hat weiter zur Folge, daß Salzsäure während der Elektrolyse (infolge der chemischen Einwirkung des gebildeten Chlors auf die

Kohlenwasserstoffe in den Poren der Elektrode) in erhöhtem Masse abgespalten wird. Die dadurch erfolgende stete Ansäuerung des Elektrolyten gestattet es, die Salzlösung etwas alkalisch in die Zelle einzuführen, sie demnach durch Eisenleitungen dahin zu führen u. s. w. Die Zelle wird bei etwa 60° betrieben und verbraucht bei dieser Temperatur anfangs etwa 3,4 *V*, später etwa 3,6—3,8 *V*. Die Anfangskonzentration der Laugen beträgt bloß 85—90 *g* *NaOH* in 1 *l* (oder 140 *g* *KOH*) neben 0,6 *g* Natriumchlorat (bzw. Kaliumchlorat); die Stromausbeute beträgt 91—95%. Im Laufe des Betriebes werden die Diaphragmen etwas undurchlässiger; die Laugenkonzentration steigt nach und nach an, und die Zelle wird außer Betrieb gesetzt, wenn die Laugenkonzentration auf 135 *g* *NaOH* in 1 *l* gestiegen ist (nach Angaben von E. Krebs). Gegenwärtig steht die Krebs-Zelle in 7 Anlagen in Verwendung.

Gibbs baut im Gegensatze zu Nelson und Krebs Zellen mit kreisförmigem Querschnitt, also zylinderförmigem Diaphragma, welches sich außen gegen ein Stahldrahtnetz lehnt, während innen 24 konzentrisch angeordnete Stäbe aus Acheson-Graphit von 2,2 Zoll Querschnitt und 36 Zoll Länge als Anoden dienen, deren runde Fortsätze oben durch einen glockenförmigen Deckel aus Zement-Asbest-Guß durchgeführt werden. Diese Gibbs-Zellen haben 21,75 Zoll Durchmesser, 38 Zoll Höhe; sie werden in einen Kathodentopf von 26 Zoll Durchmesser und 42 Zoll Höhe eingesetzt und mit 950 *Amp.* bei 3,57 *V* und 75—80° betrieben. Sie liefern dabei Laugen mit nur 8,6% *NaOH* und etwa 94% Stromausbeute. Als Diaphragma wird langfaserige Asbestpappe verwendet; die Haltbarkeit der Anoden soll 1 Jahr betragen; die Zellen werden alle zwei Monate auseinandergenommen und mit neuem Diaphragma ausgerüstet; 6 Mann sollen 35 Zellen derart im Tage neu montieren können. Der Raumbedarf dieser Zelle soll besonders gering sein (14,7 Quadratfuß gegen 25 Quadratfuß bei der Nelson-Zelle), auch soll die Konstruktion billiger sein. 1120 Zellen dieser Konstruktion sind in Westvaco (South Charleston) seit einem Jahre in Betrieb, 560 weitere in Montage, eine 10000-*PS*-Anlage ist in Wyandotte (Mich.), eine noch größere bei der United Alkali Co. in England in Betrieb. Die ersten Versuche wurden schon 1907 mit dieser Zelle (die auch Vorce-Zelle genannt wird) in der Pennsylvania Salt Manufacturing Co. ausgeführt, welche bald eine Anlage mit ihr ausrüstete (*A. P.* 874064; *E. P.* 27830 [1907], 28147 [1908]; Pritchard und Hubel, Canadian Chem. Metallurgy, April 1927; Pritchard und Gollop, *Ind engin. Chem.* **16**, 1057, 1924).

Den geringsten Raumbedarf aller derartigen Zellensysteme dürfte die neue Konstruktion Dows (*F. P.* 529603 [1921]) beanspruchen, welche von der Dow Chemical Co. benutzt wird. In dieser Dow-Zelle wird eine entsprechende Anzahl (etwa 50) vertikaler Zellen mit Filterdiaphragmen in einer filterpressenartigen Anordnung zu einem zusammenhängenden Zellenblock derart vereint, daß man die Endelektroden der Zelle direkt an die 220-*V*-Leitung anschließen kann. Die Elektroden werden doppelpolig geschaltet; da sie auf der einen Seite aus Graphit bestehen und in den Elektrolyten ragen, auf der andern Seite aus Eisen und im leeren Kathodenraum sich an das Kathodendiaphragma anlehnen müssen, ist man genötigt, ihnen dazu eine recht komplizierte Zusammensetzung zu geben. Man stellt sie her, indem man in eine nichtleitende Platte (Zement od. dgl.), die mit Bohrungen versehen ist, Graphitpflöcke eindichtet, welche auf einer Seite mit Graphitplatten, auf der andern Seite mit Eisenkathoden verbunden werden. Die Ränder dieser von den Graphitpflöcken durchsetzten Zementplatte springen so weit vor, daß sie mit andern Filterplatten, welche die Diaphragmenplatten tragen und gleichfalls mit vorspringendem Rande versehen sind, zu einer Filterpresse vereinigt werden können. In dieser folgen somit der Reihe nach: Eisenkathode, mit Graphitpflöcken durchsetzte Platte, daran grenzende Anodenplatten, Elektrolyt, Asbestpapierdiaphragma (das von einem Filterpressenrahmen getragen wird), Eisenkathode immer wieder aufeinander.

Ob die dadurch gewonnene Raumersparnis nicht durch die überaus erschwerte Betriebsüberwachung mehrfach aufgewogen wird, steht wohl dahin. Wird eine der in einem Zellenblock zusammengepressten Zellen schadhaft, so kann sie nur dann repariert werden, wenn man den ganzen Zellenblock auseinandernimmt. Um solche große Störungen zu vermeiden, überbrückt man die betreffende Zelle durch ein Leitungskabel, schließt sie ab und demontiert den Block zu ihrer Reparatur erst dann, wenn mehrere Zellen schadhaft geworden sind.

Während ALLEN-MOORE und NELSON, DOW u. s. w. in die Fußstapfen HARGREAVES' und BIRDs traten und ihre Konstruktion zu verbessern suchten, hat TOWNSEND die HARGREAVES-BIRD-Zelle auch in prinzipieller methodischer Hinsicht ganz wesentlich ausgebildet und umgestaltet.

Der Gedankengang, von welchem HARGREAVES-BIRD ausgingen, die Lösung den Kathoden entgegen durch Filterdiaphragmen hindurchzutreiben, um das Andringen des Alkalis gegen die Anoden zu verhindern, wird in vertikalen Zellen mit Filterdiaphragmen im großen ganzen in geschickter, aber doch nicht idealer Weise verwirklicht. Zwar gestattet die Verwendung eines solchen Filters, den Flüssigkeitsstrom nach der Breite hin über bedeutende Längen gleichmäßig zu verteilen: nach der Höhe ist aber die Geschwindigkeitsverteilung ungleichmäßig. Da die Durchlässigkeit der Diaphragmen oben und unten nämlich dieselbe ist, während der treibende hydrostatische Flüssigkeitsdruck oben ganz wesentlich kleiner ist als unten, fließt durch den Unterteil der Diaphragmen mehr Lösung in der Zeiteinheit durch als durch die oberen Teile, während die durchtretende Strommenge unten nicht größer ist als oben. Im Gegenteile, diese neigt dazu, nach unten hin sogar abzunehmen, weil die Stromzufuhr zu den Anoden von oben erfolgt, so daß die Stromdichte infolge des Leitungswiderstandes, welchen der Strom in den Anoden zu überwinden hat, im Unterteil der Zelle meist kleiner ist, als in ihren oberen Partien. Man hat also oben größere Stromdichte und kleinere Durchflußgeschwindigkeit, unten kleinere Stromdichte und größere Durchflußgeschwindigkeit, und diese Asymmetrie bringt es mit sich, daß die Zelle in verschiedenen Höhenzonen verschieden gut und nicht zugleich in allen gleich gut arbeiten kann.

TOWNSEND wußte die Arbeit der Zelle dadurch rationeller zu gestalten, daß er den Kathodenraum mit Petroleum füllte. Da dieses ein *spez. Gew.* von 0,8—0,85 aufweist, die Lösung aber etwa 1,2 *spez. Gew.*, wird die hervorgehobene Unsymmetrie durch diese Maßregel auch nicht ganz behoben, sondern nur gemildert, aber es wird gleichzeitig ein neuer, nicht zu unterschätzender Vorteil gewonnen. Da nunmehr bloß der hydrostatische Überdruck des Anolyten die Lösung durch das Diaphragma treibt und da dieser Überdruck nur etwa ein Drittel beträgt, kann man bei gleicher Stromdichte viel dünnere Diaphragmen anwenden, welche die Lösung entsprechend leichter durchtreten lassen. Man gewinnt also an Spannung, oder man kann, falls man mit gleicher oder gar höherer Spannung arbeiten will, dank der größeren Strom- und Flüssigkeitsdurchlässigkeit viel größere Stromdichten zur Anwendung bringen, d. h. mit gleich großen Zellen viel mehr produzieren.

Industriell fruchtbar wurde diese Idee TOWNSENDS (*A. P.* 779 383, 779 384 [1903]; *D. R. P.* 182 940) freilich erst, als BAEKELAND einige Jahre später (*A. P.* 855 221 [1907]) Diaphragmen herzustellen lehrte, welche diesen neuen, gesteigerten Anforderungen genügten, u. zw., indem er die Widerstandskraft von Asbestgeweben durch einen Anstrich oder durch Auftrag einer Paste erhöhte. Eine geeignete derartige Anstrichmasse oder Paste kann nach seiner Angabe durch Fällung von Eisenhydroxyd aus *konz.* Eisenchloridlösung mittels überschüssigen Alkalis und Anrühren des Niederschlages mit Eisenoxydpulver, Asbestpulver und Wasser hergestellt werden. Man verwendet etwa 500 *g* Eisenoxydpulver (Venetianer-Rot), 1200 *g* Asbestpulver und etwas Wasser beim Anreiben des Niederschlages, den man durch Fällung von 400 cm^3 einer Eisenchloridlösung vom *spez. Gew.* 1,4 erhält. Die gut

durchgemischte Paste wird auf einem Asbesttuch gleichmäßig ausgebreitet und trocknen gelassen.

Die mit BAEKELAND-Diaphragmen ausgerüsteten TOWNSEND-Zellen entsprechen in ihrer allgemeinen Anordnung den HARGREAVES-BIRD-Zellen; sie sind aber im einzelnen sehr sauber durchgebildet und mit großem konstruktiven Geschick gearbeitet. Ein robuster ⊔-förmiger Zementkörper (TOWNSEND dürfte der erste gewesen sein, der diese Bauart der Zelle gewählt hat) dient als Rahmen für die Anodenkammer. Über seine offenen Seitenflächen spannt man die BAEKELAND-Diaphragmen und preßt von außen perforierte Eisenblechplatten als Kathoden daran. Diese Kathodenbleche sind mit Eisenkästen verbunden, welche in ihrem Unterteil ausgebaucht sind und den Kathodenraum bilden (auch dieses Detail hat MOORE in seinen größeren Zellen nachgeahmt, s. o.), nach oben aber in eine ebene Platte übergehen und dem Zellendeckel nebst den vertikalen Oberteilen des Zementkörpers mit ihrem oberen Rande als Auflage dienen. Um dichte Verbindungen zu erhalten, klemmt man diese Eisenteile unter Zwischenlage von Gummiblatt durch starke Stahlklammern mit mächtigen Schrauben fest und schützt im übrigen alle freiliegenden Teile durch widerstandsfähige Überzüge vor dem Angriff des Chlors. Als Anodenmaterial verwendet TOWNSEND Graphit, und er dürfte auch der erste gewesen sein, der blockförmige Graphitzuführungen beiderseitig derart mit Graphitplatten belegte, daß diese sich zu zwei, den Diaphragmen parallelen Flächen schlossen.

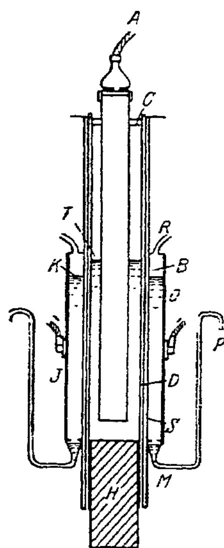


Abb. 71. Schema der TOWNSEND-Zelle.
A Anodenzuführung; *B* Sammelraum für Wasserstoff; *C* Deckel; *D* Diaphragma-Kathode; *H* Betonrahmen; *J* Kathodenanschluß; *K* Petroleum; *M*–*P* Ableitung der Lauge; *O* Kathodenkasten; *R* Wasserstoffableitung; *S* Kathode; *T* Elektrolytniveau.

In den TOWNSEND-Zellen kommen wohl die höchsten Stromdichten zur Anwendung, welche man in Diaphragmazellen bei der Alkalichloridzerlegung benutzen kann; denn die Zellen werden mit 4,6–5,2 *V* Spannung betrieben. Dank der hohen Stromdurchlässigkeit, den dünnen Diaphragmen, der hohen Arbeitstemperatur, der besonders hoch gehaltenen Konzentration und dem geringen hier anwendbaren Elektrodenabstande (etwa 2 *cm*) fließen dabei 1000–1500 *Amp.* durch 1 m^2 Diaphragmafläche. Die Zellen werden demgemäß für hohe Stromkapazität gebaut, der ältere Typ für 2000–2500, der jüngere für 4000 bis 5000 *Amp.*

Die erste Anlage, welche mit TOWNSEND-Zellen eingerichtet war, wurde 1910 durch Brand zerstört; die Anlage wurde aber wieder aufgebaut, während des Krieges stark vergrößert, und Brände sind seitdem nicht wieder aufgetreten, obwohl die Verwendung von Petroleum zu einiger Vorsicht mahnt. Die HOOKER EL. CO. dürfte heute etwa 600–800 Zellen von 2000–5000 *Amp.*, welche in 5 Räumen aufgestellt sind, in Betrieb halten. Die Zellen werden mit Vorliebe relativ niedrig und lang gebaut, um die Differenzen hydrostatischer Drucke in den verschiedenen Höhenzonen der Zellen niedrig zu halten. Ein neuerer, etwas abgeänderter Typ ist mit wellenförmig gestalteten Kathoden ausgerüstet. Diese Neuerung soll dazu dienen, die Kathodenoberfläche bei gleichem Zellenquerschnitt zu vergrößern, die Spannung bei gleicher Strombelastung also zu verringern. Dieses Ziel soll tatsächlich bis zu gewissem Grade erreicht worden sein; doch soll die Ausbeute in diesen Zellen um etwa 3–4% geringer bleiben als in Zellen mit ebenen Kathoden; auch ist das schnelle Auswechseln der doch häufig (etwa alle 6 Wochen) schadhaft werdenden Diaphragmen durch diese Kathodenform etwas erschwert.

In richtiger Erkenntnis der Momente, welche für diesen elektrolytischen Prozeß wichtig und ausschlaggebend sind, hält HOOKER (*Chem. metallurg. Engin.* **23**, 961

[1920], *A. P.* 1 388 466 [1921]) den Anodenraum in sinnreicher Weise dadurch stets an Kochsalz nahezu gesättigt, daß er ihn mit einer Lösung speist, die noch einen Überschuß an Kochsalz in fein suspendierter Form enthält. Dieser Überschuß wird so groß gewählt, daß die Lösung unter Berücksichtigung des Chloridverbrauchs während ihres Durchlaufs durch den Anodenraum an der Anode nahezu, aber doch nicht ganz gesättigt bleibt, weil die Arbeit mit ganz gesättigter Kochsalzlösung nach den Erfahrungen der Fabrik dazu führt, daß sich die Diaphragmen verstopfen. Die Menge mitgeführten festen Kochsalzes wird nach der Anordnung von LYSTER und KENNETH STUART (*A. P.* 1 388 474 [1921]) automatisch dadurch bemessen, daß der Strom zufließender Kochsalzlösung eine Transportschnecke antreibt, welche Salzmengen fördert, die der jeweiligen Strömungsgeschwindigkeit der antreibenden Lösung proportional sind und von dieser ergriffen und mitgespült werden. Natürlich muß die Salzlösung dann in ständiger Bewegung oder Wallung erhalten werden, um das vorzeitige Absetzen des festen Salzes zu verhindern. Im Anodenraum tragen die bei so hohen Stromdichten stürmisch aufsteigenden Chlorblasen das Ihrige dazu bei. Diese sinnreiche Vorrichtung scheint bei der TOWNSEND-Zelle sehr zufriedenstellend zu arbeiten. Für Zellen, welche mit keiner so hohen Stromdichte betrieben werden, dürfte ihre Anwendung schwieriger sein, weil das Absetzen festen Salzes die Verstopfung der Leitungen dann zu leicht herbeiführen würde und bei geringerer Zuflußgeschwindigkeit der Salzlösung schwer zu verhindern wäre.

Die TOWNSEND-Zelle stellt Laugen mit 125—140 *g NaOH* in 1 *l* mit etwa 94% Stromausbeute her, verbraucht aber eine ziemlich hohe Betriebsspannung (4,6 bis 5,2 *V*), da sie anscheinend nur bei Anwendung sehr hoher Stromdichten ganz zufriedenstellend arbeitet. Die Anoden sind nach etwa 6 Monaten auszuwechseln bzw. auszubessern, die Diaphragmen nach 1—2 Monaten. Die Notwendigkeit häufigerer Manipulation ist ein Nachteil, der gleichfalls durch den Intensivbetrieb der Zelle etwas ausgeglichen werden soll. Wiewohl diese Zelle keine weitere Verbreitung gefunden hat, nimmt sie doch fraglos einen hohen Rang ein (*Bayer* hatten einige Zellen probeweise aufgestellt, richteten aber später ihre Neuanlage mit SIEMENS-BILLITER-Zellen ein).

Bei seiner Zellenkonstruktion mag TOWNSEND der Gedanke vorgeschwebt haben, eine besonders rasche Entfernung des *NaOH* aus dem Bereiche der Stromlinien durch die Füllung des Kathodenraumes mit einer mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit herbeizuführen, welche durch die aufsteigenden Wasserstoffblasen noch dazu in Bewegung erhalten bleibt und dabei die Kathoden bespült, die Laugentröpfchen von ihr wegreißt u. s. w. Bis zu gewissem Grade ist die Stellung des Problems richtig, und die getroffene Anordnung dürfte es teilweise lösen. Man muß sich aber doch vor Augen halten, daß die höchste *NaOH*-Konzentration an der wirksamen Kathodenoberfläche selbst entsteht, welche dort schon aus Gründen der Stromleitung mit *NaOH*-haltiger Lösung in Berührung bleiben muß, so daß die rasche Entfernung des von der Kathode abfließenden *NaOH* die Verhältnisse wahrscheinlich weniger durchgreifend ändert, als man auf den ersten Anschein hin vermuten möchte. Tatsächlich sind in neuerer Zeit vertikale, mit Filterdiaphragmen ausgerüstete Zellen erprobt und in einigen Werken auch für die technische Elektrolyse eingeführt worden, in welchen der Kathodenraum mit Elektrolyt gefüllt gehalten wird, in welchen also die Druckdifferenzen in jeder Höhe gleich gehalten sind. Hierher gehören:

1. Die GIORDANI-POMILIO-Zelle (*F. P.* 555 494) und eine ihr ganz verwandte Zellenkonstruktion BILLITERS (BILLITER und SIEMENS & HALSKE, *Ö. P.* 105 356 [1925]). Erstere wird in der ELLETROCHIMICA POMILIO in Neapel seit mehreren Jahren verwendet und ist mit neuen Filterdiaphragmen ausgerüstet, deren Zusammensetzung nicht bekanntgeworden ist; die letztere befindet sich erst im Stadium der Erprobung, ihre Einzelheiten sind noch nicht veröffentlicht worden.

Die POMILIO-Zelle arbeitet bei 4 *V* mit Stromdichten von etwa 460 *Amp.* pro Quadratmeter Diaphragmafläche und liefert 12—15%ige Laugen mit 92—95% Stromausbeute. Die Haltbarkeit der Diaphragmen beträgt 8—14 Monate, der Anodenverbrauch etwa 7 *kg* Graphit pro 1 *t* erzeugten Chlors. Eine 3000-*Amp.*-Zelle ist mit 380 *kg* Graphit in Anodenform ausgerüstet.

2. Die Zellen mit Mehrfachdiaphragmen der *BASF* (*D. R. P.* 268816 [1911]). Wendet man nur ein Diaphragma an, so grenzt dieses einerseits an den Anolyten, andererseits an den Katholyten, welcher die volle Endalkalinität aufweist. Schaltet man hingegen mehrere Diaphragmen ein, so kann die Alkalinität der Lösung, welche an der Kathodenseite an das Anodendiaphragma grenzt, niedriger gehalten werden. Ein geringerer Gegenstrom kann die Einwanderung der OH'-Ionen in den Anodenraum dann hemmen. Die *BASF* führt demgemäß nicht den ganzen Elektrolyten

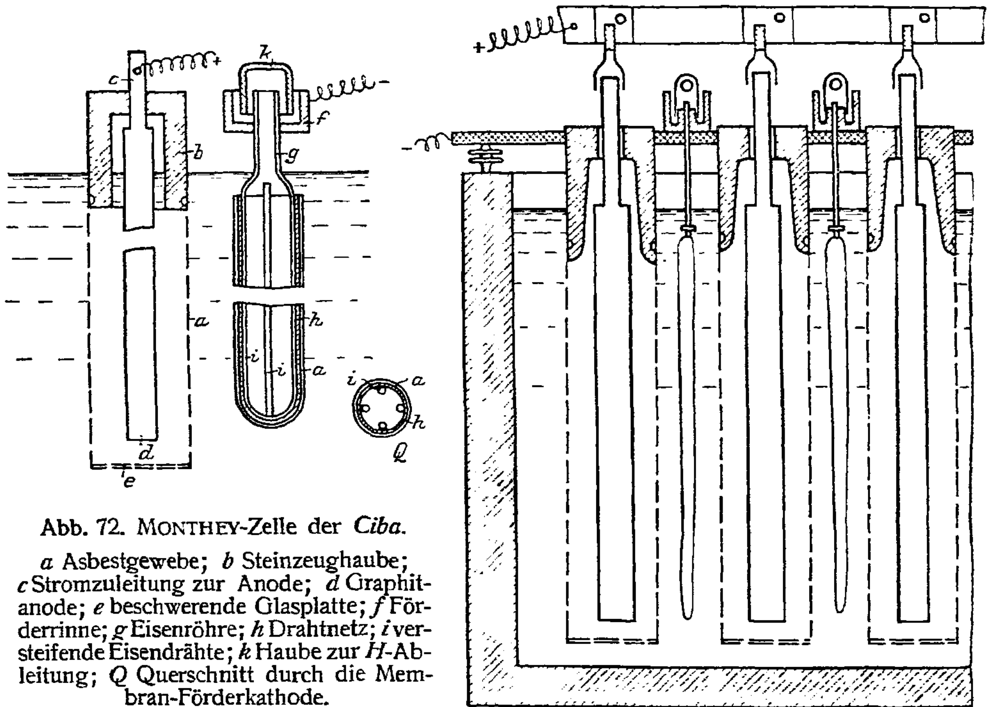


Abb. 72. MONTHEY-Zelle der *Ciba*.
a Asbestgewebe; *b* Steinzeughaube; *c* Stromzuleitung zur Anode; *d* Graphitanode; *e* beschwerende Glasplatte; *f* Förderrinne; *g* Eisenröhre; *h* Drahtnetz; *i* versteifende Eisendrähte; *k* Haube zur *H*-Ableitung; *Q* Querschnitt durch die Membran-Förderkathode.

durch das Anodendiaphragma hindurch, sondern nur einen Teil und begnügt sich, den vollen Strom durch ein zweites, durchlässigeres, der Kathode näher angeordnetes Diaphragma in den Kathodenraum zu treiben. Diese Art der Elektrolytführung mußte bei der getroffenen Anordnung allerdings auch deshalb gewählt werden, weil es zwar gelang, hochdurchlässige Diaphragmen an der Kathodenseite zu verwenden, weil aber an der Anodenseite doch nur Diaphragmen von geringerer Flüssigkeitsdurchlässigkeit haltbar genug waren.

3. Endlich die originelle Zellenkonstruktion der *Ciba* (auch MONTHEY-Zelle genannt), welche in 5 Anlagen verwendet wird (der Stammanlage in Monthey [Schweiz], der Anlage der SOC. ITAL. DI ELETTROCHIM. in Bussi, der SOC. PER L'IND. CHIMICA in Seriate [Italien], der USINES DU RHONE in Roussillon, der SOC. PROGIL in Pont de-Claix [Frankreich]) (*D. R. P.* 277433 [1912], 283596 [1913], 284022 [1913]) (Abb. 72).

Während der Strom der Lösung gegen die Kathode in allen bisher beschriebenen Systemen durch Herstellung eines höheren hydrostatischen Druckes in der

Anodenkammer erzeugt und erhalten wird, benutzt man in der MONTHEY-Zelle umgekehrt die Saugwirkung des kathodisch aufsteigenden Wasserstoffes dazu, die Lösung in die Kathodenräume hineinzusaugen. Die Kathoden wirken also wie eine Mammutpumpe, sie bestehen gewöhnlich aus einem Bündel von 4 Stück 5 *mm* starken Drähten *i*, welche am einen Ende frei, am andern an ein mit Reduzierstück versehenes enges Eisenrohr *g* angeschweißt sind. Das Drahtbündel ist mit einem Drahtnetz *h* röhrenförmig umgeben, das als Auflage für ein darumgewickeltes Asbestgewebe *a* dient. In dieser röhrenförmigen, unten geschlossenen Kathodeneinheit von beispielsweise 25 *mm* Durchmesser und 90 *cm* Länge entsteht durch die Elektrolyse Alkalilauge und Wasserstoff. Die beiden bilden eine schaumige Masse, die in die Eisenröhre hinaufsteigt und aus dieser in eine gußeiserne Rinne *f* übertritt, in welcher sich die Flüssigkeit vom entweichenden Gas trennt. Die Flüssigkeit fließt aus der Rinne in eine Leitung, während der Wasserstoff durch die Haube *k* gesammelt und abgeleitet wird. Mehrere solcher Förderkathoden, bei großen Elektrolyseuren gewöhnlich 20, sind mit einer gemeinsamen Gußrinne *f* verbunden. Die Anodenabteile werden von einer Steinzeughaube *b* bedeckt, die einen perforierten Topf trägt (in der Zeichnung nicht sichtbar), welcher mit Salz (zum Gesättigthalten der Anodenlösung während der Elektrolyse) beschickt wird. Die Haube trägt bei großen Elektrolyseureinheiten meist 8 Graphitanoden *d* von 1000 *mm* Länge und 100 *mm* Breite. Ein an den Rändern der Anodenhaube befestigter, unten durch Glasplatten beschwerter Sack *e* aus Asbestgewebe umschließt die Anodenreihe und bildet eine poröse Begrenzung des Anodenabteils. Je nach der Leistung, die in jedem besonderen Fall vom einzelnen Elektrolyseur verlangt ist, wird eine bestimmte Anzahl der beschriebenen Kathoden- und Anodeneinheiten in ein entsprechend dimensioniertes Bad hineingehängt (vgl. die zweite Abb.). Da sowohl Kathoden- als auch Anodenraum durch ein Diaphragma abgeschlossen sind, steht zwischen beiden ein neutraler bis schwach alkalischer Elektrolyt, in welchen die Speisung bestimmter Mengen frischer Salzlösung mittels eines einfachen elektromagnetisch gesteuerten Apparates erfolgt. Jedes Bad hat nur eine Einlaufstelle für Salzlösung. Die neutrale bis schwach alkalische Zwischenzone bedingt eine viele Jahre währende Haltbarkeit der Asbestgewebe. Bei Verwendung genügend gut vorgereinigter Salzlösung ist eine Reinigung oder ein Ersatz der Asbestgewebe erst nach völligem Aufbrauchen der Anodenkohlen, d. h. also nach etwa dreijähriger Betriebsdauer, nötig. Die neutrale Zwischenzone bedingt ferner den großen Vorteil, daß eine unfreiwillige Vermischung von Wasserstoff mit Chlor vollkommen unmöglich ist. Das Bad ist unempfindlich gegen Stromschwankungen von der einfachen zur doppelten Stromstärke. Ferner kann durch Abschalten von Kathodenrinnen das Bad ohne weiteres auf Stromstärken, welche unter der minimalen liegen, umgestellt werden, ohne daß der Strom unterbrochen werden muß. Ein Bad für eine Normalbelastung mit 7000 *Amp.* enthält 14 Kathodenabteile und 15 Anodenabteile und bedeckt rund 5,5 m^2. Die Spannung beträgt je nach der Höhe der Belastung der Konstruktionseinheiten und dem Alter des Bades 3,3—4,5 *V*. Die erzeugte Lauge enthält 110—130 *g* $NaOH$ bzw. 150—170 *g* KOH im Liter. Das an den Anoden entwickelte Gas enthält 98% Cl und unter 2% CO_2 mit Spuren von O_2. Die Gase werden unter geringem Überdruck aufgefangen. Die Stromausbeute beträgt 90—93% d. Th.

In den zuletzt genannten 4 Zellentypen kann zwar auch bei vertikaler Anordnung und bei Verwendung von Filterdiaphragmen der Flüssigkeitsdurchgang über die ganze Diaphragmenfläche ziemlich gleichmäßig verteilt werden, aber einigen haftet doch noch der Nachteil an, daß das Anodendiaphragma auf der einen Seite mit chlorhaltiger, etwas saurer Lösung, auf der anderen mit alkalischer Lösung in Berührung steht und daß Filterdiaphragmen, welche derartiger Wirkung dauernd ausgesetzt sind, nur recht beschränkte Lebensdauer besitzen, weil bisher noch kein geeignetes Material für ihre Herstellung gefunden werden konnte, das gegen den

Anolyten sowohl wie gegen den Katholyten chemisch beständig ist. Dies hat zur Folge, daß man solche Zellen fortlaufend aufmerksam beobachten, des öfteren auseinandernehmen und reinigen muß, daß die Diaphragmen in gewissen Zeiträumen ausgewechselt werden müssen u. s. w. Es werden daher viel Löhne aufgewendet, und die Größe und Qualität der Produktion hängt in ziemlich hohem Maße von der Sorgfalt der Bedienung ab.

b) Zellen mit horizontaler Anordnung.

Nach dieser Richtung liegen die Verhältnisse ungleich günstiger, wenn man von der vertikalen Anordnung abgeht und Kathoden wie Anoden horizontal lagert. Die Anwendung eines Diaphragmas ist dann (im Gegensatz zur vertikalen Anordnung) nicht mehr unbedingt erforderlich. Da der Anolyt nämlich bei der Elektrolyse spezifisch leichter wird (das schwere *Cl* entweicht ja aus ihm), während der Katholyt an *spez. Gew.* zunimmt (weil *Na* unter Wasserverbrauch an der Kathode in schwereres *NaOH* übergeht und nur leichter *H* entweicht), schichtet sich der Anolyt über den Katholyten, ohne sich mit ihm zu vermengen, wenn man die Anode über der Kathode anordnet und dafür sorgt, daß diese Schichtung durch die an den Elektroden aufsteigenden Gasblasen u. s. w. nicht gestört wird. Letzteres ist freilich nicht zu verwirklichen, ohne die Strombahnen zu verlängern oder einzuschnüren, so daß an Stelle des elektrischen Widerstandes des Diaphragmas andere, nicht geringere Widerstände treten. Der Fortfall des Diaphragmas ist deshalb mit keiner Spannungsersparnis verbunden. So bestechend es von vornherein erscheint, die Elektrolyse in wässeriger Lösung ohne Zuhilfenahme von Diaphragmen durchführen zu können, hat die Notwendigkeit, dabei nur relativ kleine Stromdichten anwenden zu können und die Zellen in kleine Einheiten unterteilen zu müssen, dazu geführt, daß auch bei horizontaler Anordnung die Diaphragmenverfahren bevorzugt werden.

Aber bei horizontaler Anordnung stehen die Diaphragmen beiderseits nur mit alkalischen Schichten in Berührung, sie sind daher chemisch absolut beständig, ungleich haltbarer und betriebssicherer als bei vertikaler Anordnung; da sie zudem leicht herzustellen sind, relativ geringen elektrischen Widerstand aufweisen, immer wieder verwendet werden können und ganz gleichmäßigen Flüssigkeitsdurchgang über die ganze Diaphragmafläche verbürgen, erfreuen sich die mit ihnen ausgerüsteten Zellen dank ihrer besonderen Betriebssicherheit bei höchster Stromausbeute großer Beliebtheit; sie sind es, welche von allen Zellentypen die größte und weiteste Verbreitung und Anwendung gefunden haben. Während bei vertikalen Zellenanordnungen mehrere verwandte Konstruktionsarten nebeneinander zu besprechen waren, kommt hier nur ein einziger Typ, die SIEMENS-BILLITER-Zelle, in Betracht, weil sie allein große Verbreitung gefunden hat. Dies dürfte zum großen Teil auch auf die besonderen Vorzüge des Diaphragmas zurückzuführen sein, mit welchen diese Zelle ausgerüstet wurde. Wenn nämlich auch die Zahl der alkalibeständigen Substanzen nicht so beschränkt ist, bietet es doch erhebliche Schwierigkeiten, eine Diaphragmamasse aus ihnen herzustellen, welche dauernd gleichmäßige Porosität bewahrt, ohne rissig zu werden, ohne zusammenzubacken u. s. w. BILLITER wußte diese Aufgabe dadurch zu lösen, daß er auf ein über die Kathode gelegtes (und natürlich an den Rändern abgedichtetes) Asbestgewebe, das als Träger dient, ein mit Kochsalzlösung zu einer Paste angemachtes Gemisch von pulverförmigen mit faserigen Substanzen (vorzugsweise Bariumsulfat-Pulver [100 Tl.] mit Asbestfasern [1,5—4 Tl.]) mittels eines Abstreichers als Diaphragmamasse ausbreitete. Pulverförmige Schichten ohne Asbestfaserzusatz sind ungeeignet; sind sie feinkörnig, so dringen sie durch die Unterlage, sind sie grobkörniger, so backen sie zusammen und werden dabei undurchlässig, oder sie bleiben viel zu durchlässig, falls das Zusammenbacken nicht eintritt. Wasserstoff, der von unten durch das Asbestgewebe

durchdringt, wirft Blasen in solchen Pulverschichten auf, die schließlich unter Hinterlassung eines kraterähnlichen Gebildes platzen. Die Verfilzung der pulverförmigen Substanz durch die beigemengte Asbestfaser behebt alle diese Schwierigkeiten; die damit hergestellten Diaphragmen sind völlig gasdicht und gleichmäßig haltbar. Die Asbesttücher stehen mehr als 15 Jahre lang in Verwendung, auch die Pulvergemische lassen sich viele Jahre lang benutzen, wenn der Betrieb sachgemäß geleitet wird.

Diese Zelle wurde von BILLITER 1906 zuerst im Laboratorium in Wien, dann in einer kleineren, später einer größeren Versuchsanlage, welche die KALIWERKE ASCHERSLEBEN in ihrem Werke in Aschersleben einer von ihnen mit SIEMENS & HALSKE und BILLITER gebildeten Interessengemeinschaft zur Verfügung stellten, in den Jahren 1907 und 1908 erprobt. In dieser wurden zuerst Zellen für 400–500, dann solche für 2000–3000 *Amp.* aufgestellt und in Betrieb gehalten; sie dienten der Elektrolyse von Chlorkalium uud Kochsalz. 1909 wurden die ersten industriellen Anlagen von SIEMENS & HALSKE in Österreich errichtet, eine kleinere in der Papierfabrik Spiro in Krumau, eine bedeutend größere (2000 *PS*) gleichzeitig von der BOSNISCHEN ELEKTRIZITÄT A. G. in Brückl (Kärnten); 1910 wurde dann eine Anlage für 5000 *PS* (NIAGARA ALCALI CO.) in den Vereinigten Staaten errichtet. Gegenwärtig wird die SIEMENS-BILLITER-Zelle, welche von SIEMENS & HALSKE WERNERWERK Berlin, ausgeführt wird, in mehr als 50 Anlagen, die zwar über die ganze Welt verteilt sind, deren Großteil aber doch in Deutschland steht, benutzt. In Deutschland arbeitet unter anderen die *I. G.* in Leverkusen, Wolfen und Gersthofen. In Gersthofen wurden die früher benutzten Quecksilberzellen wie in den DEUTSCHEN SOLVAY-WERKEN (Ost-Oranienburg) durch S-B-Zellen ersetzt. Ferner die KALIWERKE WESTEREGELN sowie die CHEM. FABRIKEN BITTERFELD, Magdeburg-Buckau (Anlage Ammendorf, in welcher früher die JOHANNS-Zelle in Verwendung stand und nach Parallelerprobung der NELSON- und SIEMENS-BILLITER-Zelle mit letzterer installiert und wesentlich vergrößert wurde) u. s. w. Andere Anlagen arbeiten in England, Schweden, Holland, Spanien, Rumänien, Polen, Rußland (Sowjet-Anlagen), Japan, China u. s. w. mit insgesamt mehr als 50 000 *PS*.

Im Verhältnis zur Vertikalanordnung, bei welcher, selbst bei Verwendung relativ niedrig gehaltener Zellen, hydrostatische Drucke von 0,5–1 *m* Salzlösung und entsprechend große Druckunterschiede in Frage kommen, bleibt der Druck der Flüssigkeitssäule bei der horizontalen Anordnung, die nur mit 10 bis höchstens 20 *cm* hohen Lösungsschichten zu rechnen hat, gering. Die verwendeten Diaphragmen können deshalb viel größeren Durchlässigkeitsgrad und entsprechend kleineren elektrischen Widerstand besitzen.

Der Durchlässigkeitsgrad horizontal angeordneter Diaphragmen ändert sich aber mit der Zeit auch viel langsamer als derjenige der vertikal angeordneten. Zwar sind die verwendeten Pulverdiaphragmen anfangs locker, sie „formieren" sich aber schon nach 1–2 Wochen. Von da ab bleibt ihre Durchlässigkeit ziemlich konstant, die Verunreinigungen der Lösung führen keine Verstopfung der Poren herbei, welche bei vertikalen Diaphragmen so unangenehm wirkt; denn die Salzlösung dringt in die alkalische Zone herab, noch ehe sie zum Diaphragma gelangt; die schwer löslichen Verbindungen, welche sich dabei aus den Verunreinigungen der Salzlösung abscheiden, lagern sich über dem Diaphragma in lockerer Form ab, ohne seinen Porositätsgrad wesentlich zu beeinflussen.

Die Konstruktion der Zelle (Abb. 73) ist sehr einfach und solid. In einen Eisenblechkasten ist wenige Zentimeter über dem Boden ein starkes Eisendrahtnetz (oder ein gestanztes Eisengitter) angeschweißt; die etwa 25 *cm* hoch darüberragenden vertikalen Seitenwände des Kastens werden innen mit 5–8 *cm* dicken Betonschichten bekleidet und geschützt, ev. noch innen mit Kacheln belegt, außen durch eine Asphaltschicht vom Eisenblech isoliert. Auf das horizontale Drahtnetz (bzw. Gitter) wird zunächst ein Asbesttuch gelegt und an den Rändern mit Zement abgedichtet (Tuch und Dichtung halten viele Jahre); sodann wird das BILLITER-Diaphragma aufgetragen und mittels Holzabstreichers gleichmäßig über die ganze Fläche verteilt. Ist dies geschehen, so läßt man die Salzlösung vorsichtig einfließen und setzt den Deckel (bei großen Zellen mehrere Deckel nacheinander) auf, von welchem die Anoden herabhängen und in welchen die Speiserohre (ev. auch Heizrohre) einmontiert sind. Diese Deckel stellt man am besten aus Steinzeug her; doch befriedigen auch die (freilich nicht so gasdichten) Deckel aus Zement ev. mit Asphaltanstrich. Nach Anschluß der Anoden an die Stromleitung kann die Elektrolyse beginnen. Die Anfangskonzentration der dabei erzeugten Laugen beträgt etwa 100 *g* $NaOH$

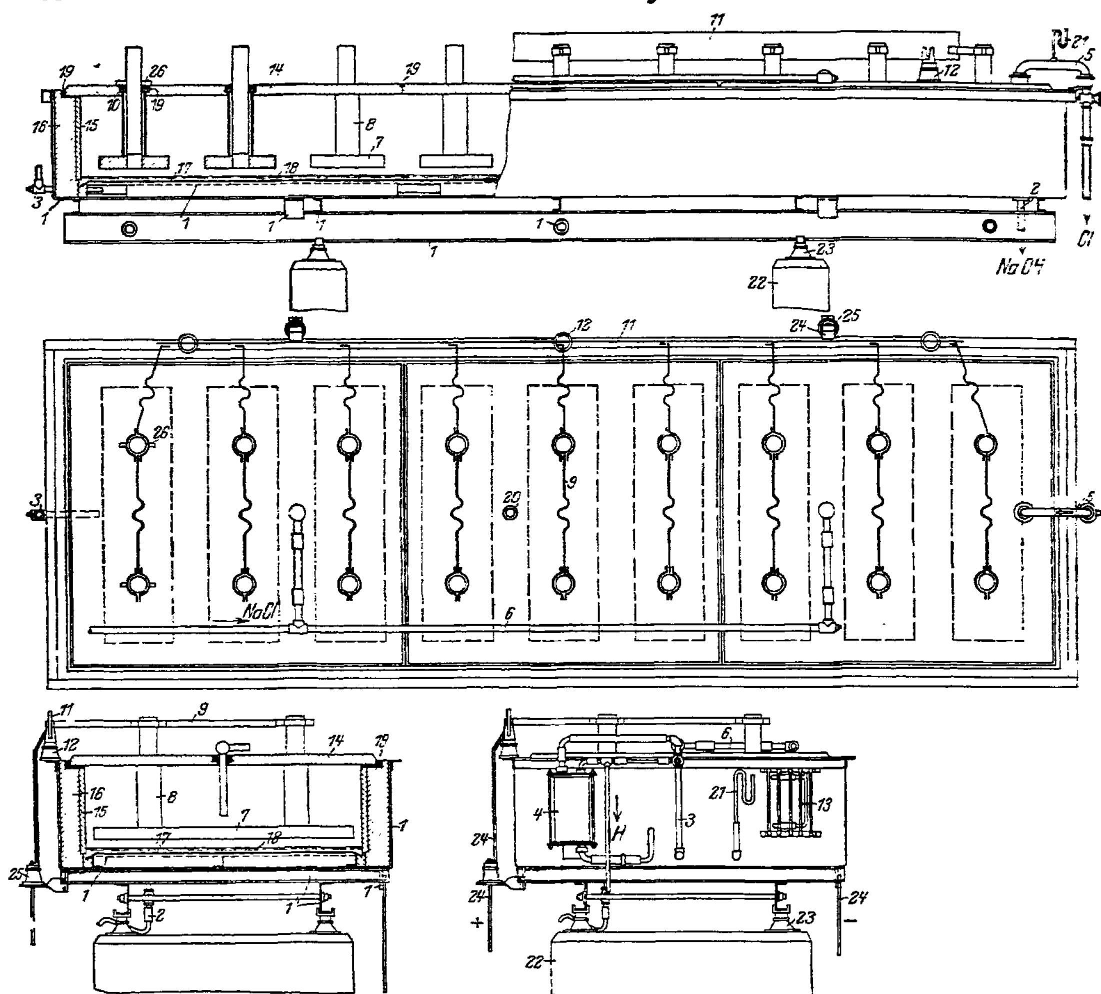


Abb. 73. Schematische Darstellung der SIEMENS-BILLITER-Zelle.
1 Eisenwanne mit Kathode; *2* Ätznatron-Abfluß; *3* Wasserstoff-Abzug; *4* Wasserstoff-Gegendruckregler; *5* Steinzeug-Chlorabzug; *6* Einleitung für die Salzlösung; *7* Graphit-Elektroden (Anoden); *8* Schutzrohr für Elektroden; *9* Kupfer-Kontaktverbindung; *10* Asbest-Dichtung; *11* Kupfer-Stromschiene; *12* Isolator mit Gabel; *13* Wasserstand mit Schutzvorrichtung; *14* Zellendeckel; *15* Kacheln; *16* Beton-Auskleidung; *17* Diaphragma-Tuch; *18* Diaphragma-Masse; *19* Ton-Teerkitt; *20* Thermometer; *21* Manometer; *22* Beton-Pfeiler; *23* Tragisolatoren; *24* Kupfer-Stromschiene; *25* Stütz-Isolator; *26* Tragstäbe der Anoden.

(bzw. 150 *g* KOH) in 1 *l*, schon nach etwa 8 Tagen wird die normale Konzentration von etwa 130 *g* $NaOH$ erreicht und bleibt von da ab nahezu konstant. Durch Dosierung der aufgetragenen Menge unlöslichen Pulvergemisches kann die Dicke und Durchlässigkeit des Diaphragmas in exaktester Weise bemessen werden (mit unlöslichem Pulver allein ohne Asbestzusatz wäre dies nicht zu erreichen; vgl. MÜHLHAUS, Untersuchungen über das BILLITER-Verfahren. Diss. Dresden 1911).

Während man bei vertikal angeordneten Diaphragmenzellen in der Regel das Niveau des Elektrolyten in der Anodenkammer konstant zu halten sucht, wobei sich die durchtretende Flüssigkeitsmenge lediglich nach der jeweiligen Durchlässigkeit der Diaphragmen einstellt, arbeitet man bei diesen Horizontalzellen mit konstantem Zufluß. Wird das Diaphragma im Laufe langer Betriebsperioden etwas undurchlässiger, so steigt das Niveau der Lösung in der Zelle selbsttätig so hoch, bis der dadurch vermehrte hydrostatische Druck auf das Filterdiaphragma die Diffusionsgeschwindigkeit wieder auf das gewünschte Maß bringt. Da es möglich

ist, das Niveau in der Zelle um etwa 100% (von etwa 10—12 *cm* auf 20—24 *cm*, allenfalls sogar um 200%, von 8 *cm* auf 24 *cm*) zu erhöhen, kann man die Geschwindigkeit des Durchlaufes schon auf diese Art in ganz anderem Umfange regeln, als es bei vertikaler Anordnung möglich ist, man verfügt aber noch über ein zweites Hilfsmittel, sie zu variieren: durch Bemessung des Gasdruckes in der Kathodenkammer unter dem Diaphragma. Diese gleichfalls von BILLITER angegebene Arbeitsmethode wird von SIEMENS & HALSKE (*D. R. P.* 274964 [1913], 301831 [1916]) in einfachster Form dadurch zur Ausführung gebracht, daß sie den aus der geschlossenen Kathodenkammer unter dem Diaphragma austretenden Wasserstoff durch eine Waschflasche treten lassen, die gemäß Abb. 74 nach dem Prinzip der kommunizierenden Röhren mit dem Elektrolyten im Anodenraum verbunden ist, um bei jedem Flüssigkeitsstand im Anodenraum den richtigen Gegendruck des Wasserstoffes selbsttätig herzustellen; ändert sich also der normale Laugenstand von *o* auf die Höhe *p*, so stellt sich der Flüssigkeitsstand in der Flasche automatisch auf die gleiche Höhe. Aber nicht nur Änderungen im normalen hydrostatischen Druck *v* werden auf diese Weise ausgeglichen, sondern auch Schwankungen im Durchlauf des Elektrolyten, infolge Druckänderungen des bei *f* abgesaugten Chlors. Die Anwendung eines solchen Gegendruckes des Gases unterhalb des Diaphragmas ermöglicht cet. par. die Verwendung dünnerer, also stromdurchlässigerer Diaphragmen und somit auch die Verlängerung der Betriebsperioden, durch welche man das Diaphragma verwenden kann, ehe man es einem Reinigungsprozeß unterwirft. Theoretisch ließe sich Ähnliches dadurch erreichen, daß man einen entsprechenden Minderdruck im Anodengasraum herstellt (SIEMENS & HALSKE, *D. R. P.* 286917 [1913]); doch ist dies praktisch viel schwieriger zu verwirklichen.

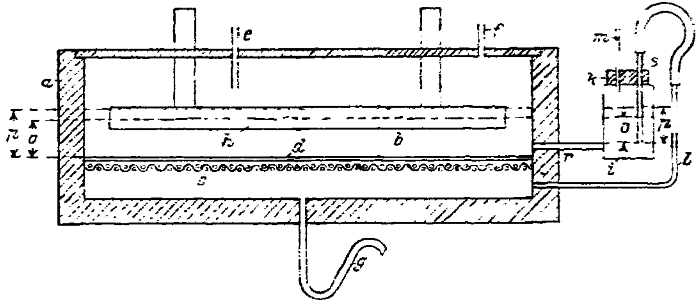


Abb. 74. Schema einer SIEMENS-BILLITER-Zelle mit regulierbarem Wasserstoff-Gegendruck.
a Elektrolysierwanne; *b* Anode; *c* Drahtnetz-Kathode; *d* Diaphragma; *e* Zufluß des Elektrolyten; *f* Chlorableitung unter Unterdruck; *g* Abfluß der Ätzlauge; *h* Höhe des Elektrolyten; *i* Gaswaschflasche; *k* Verschluß; *l s* Verbindungsröhren mit Kathodenraum; *m* Wasserstoffableitungsrohr aus *i*; *o* Höhe des Elektrolyten in der Waschflasche; *r* Verbindungsrohr mit Anodenraum.

Dank diesen Besonderheiten der horizontalen Anordnung und den bequemen Möglichkeiten einer Regulierung kann man bei Verwendung vorgereinigter Salzlösung die Zellen durch sehr lange Betriebsperioden ($^1/_2$—1 Jahr und darüber) ununterbrochen unter Strom halten, ehe man sie reinigt, und selbst bei Verwendung ungereinigter Salzlösung genügt es, die Zellen etwa 3mal im Jahre zu öffnen und das Diaphragma abzuspülen. Verletzungen des Diaphragmas kommen eigentlich gar nicht vor, und dadurch wird die große Betriebssicherheit gewahrt. SIEMENS & HALSKE reinigen gemäß *D. R. P.* 425275 [1926] das Diaphragma sogar, ohne die Zelle zu öffnen und den Betrieb unterbrechen zu müssen.

Die horizontale Anordnung bringt es mit sich, daß die Anoden aus mehreren Teilen zusammengesetzt werden müssen, sofern sie nicht stabförmig sind und durch die Seitenwände eingeführt werden. Letztere Anordnung ist zwar ohne weiteres zulässig, sie wurde betriebsmäßig von der BOSNISCHEN ELEKTRIZITÄT A. G. in Brückl durch viele Jahre bei Verwendung stabförmiger Magnetitanoden benutzt. Die ungleich größere Haltbarkeit der Magnetitanoden bietet dabei Vorteile, die freilich durch den Nachteil höherer Zellenspannung erkauft werden (s. S. 248). *Bayer* hat aber auch stabförmige Graphitelektroden durch die Seitenwände als Anoden ein-

geführt (*D. R. P.* 389509 [1913]), weil solche Rundkohlen billiger sind. Viel verbreiteter ist aber die Anwendung von Anoden, welche aus einer starken horizontal angeordneten Platte aus künstlichem Graphit bestehen, die von 2 Rundstäben herabhängt, welche durch Gewinde mit ihr verbunden sind, durch die Deckel ragen und die Stromzuleitung herstellen. Die Graphitplatten sind etwa 1 *m* lang (bei kleineren Zellen 0,75 *m*), 18 *cm* breit und 5 *cm* dick, die Rundkohlen haben 5—8 *cm* Durchmesser. Die Haltbarkeit der Anoden beträgt etwa 2 Jahre.

Die Zellen werden in Einheiten von 200—4000 *Amp.* ausgeführt, am meisten verbreitet sind die 2000-*Amp.*-Zellen, deren Diaphragmafläche etwa 5 m^2 (1 *m* Breite bei 5 *m* Länge) mißt.

Schon im Jahre 1909 wurden gelegentlich des Nachweises der gegebenen Garantien folgende Ziffern als Durchschnittszahlen eines 4wöchigen Betriebes an Zellen nachgewiesen, welche vor Aufnahme der Prüfung schon 2 Monate ununterbrochen betrieben worden waren; die also im dritten Betriebsmonat standen:

Strombelastung der Zelle 2001,6 *Amp.*, Badspannung 3,66 *V*;
Anodische Stromdichte 460 *Amp.*, Stromausbeute 94,7%;
Konzentration der Kathodenlauge 130,2 *g* $NaOH$ in 1 *l*;
Abnutzung der Graphitanoden 0,2 *mm* an den Enden, 0,7 *mm* in der Mitte der Anoden, 0,46 im Mittel entsprechend 6 *mm* pro Jahr (die Graphitanoden waren nicht getränkt).

Die Zellen wurden dabei mit ungereinigter kaltgesättigter Kochsalzlösung gespeist, und dem ist es zuzuschreiben, daß die Spannung von 3,4 *V* auf 3,66 *V* gestiegen war.

Zur Niederhaltung der Spannung kann man die Zellen (mittels U-förmiger durch den Deckel eingeführter Heizrohre aus Steinzeug, Duraxglas od. dgl.) heizen; eine solche Heizung in Höhe der Anoden ist auch methodisch von Vorteil, weil sie die Löslichkeit des Chlors herabdrückt und die Schichtung unterstützt. Sie liefert besonders bei der KCl-Elektrolyse gute Resultate. Bei billigerer Kraft arbeitet man aber besonders bei der $NaCl$-Elektrolyse vorzugsweise ohne Heizung, die Temperatur der — vorteilhafterweise wärmeisolierten — Zellen steigt dann bei normaler Strombelastung nur auf 50—60°; doch können die Zellen mit 60% (unter Umständen sogar mit 100%) dauernd überlastet werden. Man kann also ohne weiteres die 2000-*Amp.*-Zelle mit 3000 *Amp.*, die 4000-*Amp.*-Zelle mit 6000 *Amp.* und mehr betreiben; die Stromausbeuten sind dann sogar eher noch höher; nur ist eine entsprechend vermehrte Zellenspannung (etwa 4,5 *V* bei etwa 70°) anzuwenden.

Das erzeugte Chlorgas zeichnet sich durch besondere Reinheit und geringen Kohlensäuregehalt aus, dementsprechend ist der Anodenangriff unbedeutend, die

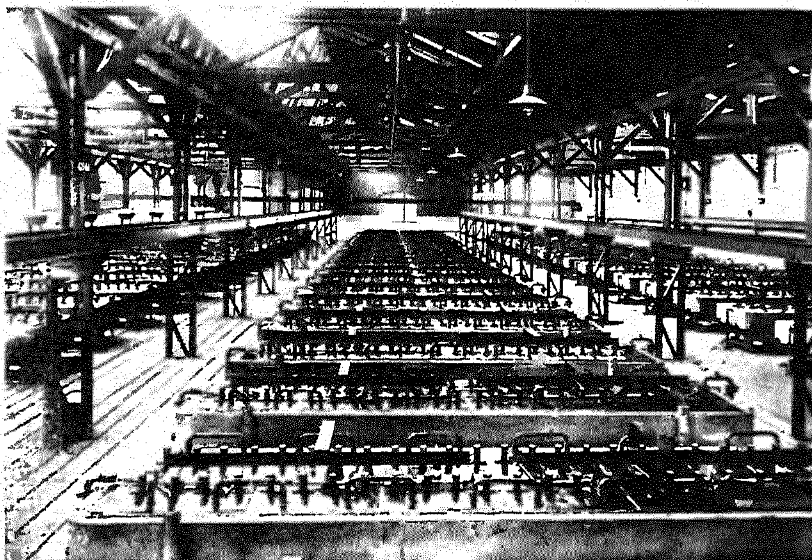


Abb. 75. Ansicht einer Anlage mit SIEMENS-BILLITER-Zellen.

Lebensdauer der Anoden, besonders bei Verwendung getränkter Kohlen, entsprechend groß.

Der Nachteil der horizontalen Anordnung, etwas größere Bodenfläche für den Zellenraum zu beanspruchen und etwas teurer in der Anlage zu sein (weil die Anoden nur einseitig wirksam sind, während man bei vertikaler Anordnung beiderseitig wirkende Anoden anwendet, die freilich entsprechend häufiger ausgewechselt werden müssen), wird durch die ungleich größere und zuverlässigere Betriebssicherheit, die etwas höhere Leistung bei viel geringerer Wartung und kleinerer Bedienungsmannschaft aufgewogen.

Abb. 75 stellt eine Ansicht einer Anlage mit SIEMENS-BILLITER-Zellen dar.

Da die Analysenergebnisse bei der Bestimmung des CO_2 im Chlorgas sehr verschieden ausfallen, je nach der Methode, welche man dabei anwendet, sind die Angaben über den CO_2-Gehalt des elektrolytisch erzeugten Chlors, besonders bei geringem CO_2-Gehalt, nicht ohne weiteres miteinander vergleichbar. Gewöhnlich werden viel zu kleine Zahlen für CO_2 angegeben.

Die *Griesheim*-Zelle lieferte Chlor mit 10—16% CO_2; in guten Zellen beträgt der CO_2-Gehalt 1—1,5%.

c) Zellen ohne Diaphragma.

Wie bereits im vorhergehenden dargelegt wurde, ist die Verwendung eines Diaphragmas bei horizontaler Anordnung nicht unbedingt erforderlich, doch bietet die Fortlassung des Diaphragmas hinsichtlich der maßgebendsten Faktoren (anwendbare Stromdichte, erreichbare Stromausbeute und Laugenkonzentration u. s. w.) keine besonderen Vorteile. Nur nach einer Hinsicht zeichnen sich die horizontalen Zellen, welche ohne Diaphragma arbeiten, ganz besonders aus; sie sind am wenigsten gegen Stromschwankungen empfindlich, können also bei sehr schwankender Strombelastung und in manchen Fällen (in denen die Vertikalzellen, welche regelmäßige Strombelastung verlangen, und selbst die Horizontalzellen, welche auch nach dieser Hinsicht weniger empfindlich sind, versagen) geradezu als Stromregulatoren benutzt werden. Allerdings kommt ihre Verwendung dabei hauptsächlich für Selbstverbraucher (Cellulosefabriken u. s. w.) in Frage.

Von den diaphragmalosen Zellen hat bisher nur das Aussiger Glockenverfahren des *Vereins* (*D. R. P.* 141 187) in chemischen Betrieben Anwendung gefunden; seine Verwendung ist aber ganz vereinzelt geblieben. Seinen Namen verdankt es der Besonderheit, daß die ⊥-förmig gestalteten Graphitanoden A, B einzeln in schmalen,

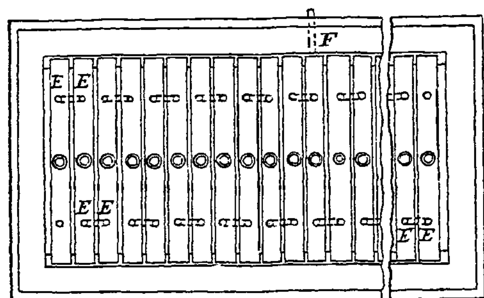


Abb. 76. Bad von 25 Glocken der Aussiger Zelle (Aufsicht).

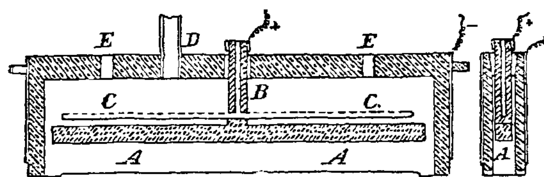


Abb. 77. Aussiger Glockenzelle (Längs- und Querschnitt).

rechteckigen Betonglocken (Abb. 76, 77) angeordnet werden, welche außen mit Eisenblech belegt sind, das als Kathode dient, während sie im Innern mit einer dicken Isolierschicht bekleidet sind. Durch die Decke der Glocken führt der Schaft B der Graphitanode A; das Rohr C, das gleichfalls ⊥-förmig gestaltet ist, dient zur Zuführung der Salzlösung. D ist die Ableitung für das Chlor; durch die Stutzen E steht die Glocke mit den Nachbarglocken in Verbindung, und F ist der gemeinsame Alkaliablauf.

Die Zuführung der Salzlösung hat Direktor BRANDEIS vom *Verein* in sinnreicher Weise dadurch gelöst, daß die Speisung jeder Glocke durch eine kleine Flasche erfolgt, in welche die Salzlösung kontinuierlich einfließt und aus der sie sich periodisch und ruckweise durch einen Heber in die Glocke ergießt, sobald die Speiselösung ein bestimmtes Niveau in der betreffenden Flasche erreicht. Eine größere Zahl solcher Flaschen (für jedes Bad so viele, wie Anodenglocken in ihm vereinigt sind) werden in gleicher Höhe mit identisch angeordneten Hebern ausgerüstet und aus einer gemeinsamen größeren Flasche, mit welcher sie kommunizieren und in welche die Salzlösung in gleichmäßigem Strome kontinuierlich einfließt, gespeist. In kurzen Zeitintervallen werden den einzelnen Anodenzellen auf diese Weise gleiche Lösungsanteile ruckweise zugeführt.

Die Anordnung ist im Wesen die einfachste, sie wird nur dadurch kompliziert, daß jede Anode, also auch jede Glocke, nur etwa 20 *Amp.* aufnimmt, so daß man eine große Zahl (25, bei Gewinnung des entwickelten Wasserstoffes 22) Glocken in einem gemeinsamen Außengefäß (von etwa 3 *m* Länge bei nahezu 1 *m* Breite) vereinen muß, um Einheiten von bloß 450—500 *Amp.* Kapazität zu gewinnen. Da jede Glocke getrennt mit Salzlösung gespeist werden muß, einen eigenen Chlorabzug u. s. w. verlangt, wird die Anlage infolge der vielfachen Unterteilung aller Leitungen recht kompliziert. Freilich ist sie einfach zu bedienen. Sie liefert bei großer Betriebssicherheit 10—12 %ige Ätznatronlösungen mit etwa 88 %iger Stromausbeute bei 3,7—4,4 *V* Spannung, also etwa 4 *V* mittlerer Spannung, und arbeitet durch lange Betriebsperioden ununterbrochen und ohne Störungen.

Größere Einheiten lassen sich bei Verwendung stromdurchlässiger Gasschirme (Asbestgewebe) bei einer im Prinzipe ähnlichen Betriebsweise herstellen, die BILLITER bei der BILLITER-LEYKAM-Zelle (Abb. 78) in Anwendung gebracht hat. Zelleneinheiten von 1200, ja von 2000 *Amp.*

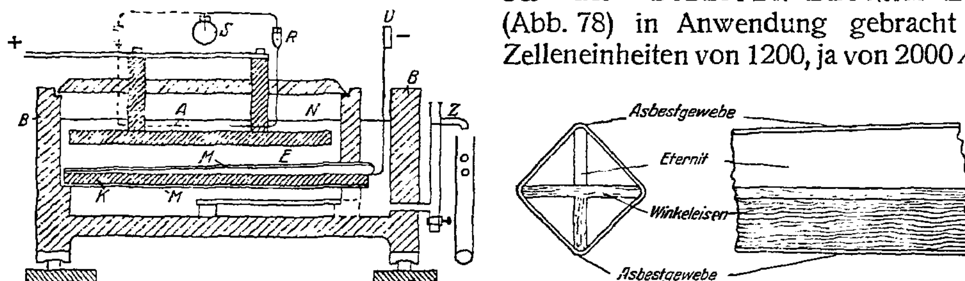


Abb. 78. BILLITER-LEYKAM-Zelle.
A Anoden; *B* Betonzelle; *E* Eternitkeil; *K* Kathode; *M* Membran; *N* Niveau; *R S* Speisung mit Salzlösung; *U* Kathodenzuführung; *Z* Laugenableitung.

und darüber sind dann unschwer herzustellen. Die Kathoden werden aus ⊤-Eisen gebildet, welche streifenförmig unterhalb der Anoden in 10—12 *cm* Entfernung von ihnen gelagert sind. Ein Schlauch *M* aus Asbestgewebe, der über jede einzelne Kathode gezogen ist, dient zur seitlichen Abfuhr des Wasserstoffes; um eine Form- und Volumänderung dieser Membran zu verhüten, wird sie durch einen keilförmigen Eternitstreifen *E* gespannt gehalten, den man derart in den Schlauch einschiebt, daß er in ihm hochkant steht. Bei einem Garantiebetrieb wurden in diesen Zellen Ätznatronlaugen mit 125 *g* $NaOH$ in 1 *l* bei 3,12 *V* Zellenspannung mit 93,8 % Stromausbeute hergestellt. Die Zellen wurden dabei mit ungereinigter Salzlösung gespeist und durch Heizrohre geheizt; die Arbeitstemperatur betrug etwa 80°. Ohne Heizung sinkt die Arbeitstemperatur bei gleicher Stromdichte auf 40—45°; die Spannung ist dann etwa 3,8—4 *V*, die Stromausbeute etwa 89 %.

Für chemische Betriebe weniger geeignet als die Diaphragmenzelle, ist diese Zelle doch für Selbstkonsumenten mit Hinblick auf die Einfachheit ihrer Bedienung und die Betriebssicherheit sehr geeignet.

d) Zellen mit Quecksilberkathoden.

Die Eleganz ihrer in der Einleitung kurz beleuchteten Arbeitsweise, die Möglichkeit, bei der Elektrolyse etwa 30 %ige chloridfreie Natronlauge mit mindestens

95% Stromausbeute in sehr großen Zelleneinheiten, die etwa 15000 *Amp.* aufzunehmen vermögen, herzustellen, sichern den Quecksilberverfahren einen ersten Rang; aber die Mindestspannung von 4,5—5 *V*, welche sie beanspruchen, die Kostspieligkeit der Einrichtung, die Verteuerung des Betriebes durch unvermeidliche kleine Quecksilberverluste u. s. w. lassen sie im allgemeinen weniger wirtschaftlich erscheinen, und so behaupten sie sich vorwiegend dort, wo zwar billige Kraft aber nur teures Heizmaterial zur Verfügung steht, in neuerer Zeit z. B. besonders in den Apenninen, wo die Verhältnisse derart liegen, daß die Kathodenlauge sogar mit elektrischer Heizung eingedampft wird.

Bei der Verwendung eines flüssigen Kathodenmetalls schien die horizontale Anordnung naturgemäß gegeben zu sein; trotzdem ist auch hier die vertikale Anordnung in Anwendung gebracht worden, welche eine erhebliche Komplikation der Apparatur mit sich bringt, ohne wesentliche Vorteile zu bieten. Freilich ist die Apparatur beim Quecksilberverfahren, bei welchem zwei getrennte Vorgänge, Amalgambildung und Amalgamzersetzung, gekuppelt werden müssen, nie sehr einfach, und es hat anfangs große Schwierigkeiten bereitet, die Zellen so einzurichten, daß beide Prozesse Schritt halten. Castner war der erste, welchem dies gelang, Kellner verbesserte und vereinfachte die Arbeitsweise durch Beschleunigung der Amalgamzersetzung, welche er durch Verwendung von Lokalelementen erzielte. Er benutzte dazu Eisenelektroden, welche er in der Amalgamzersetzungszelle unter Wasser mit dem Amalgam in Berührung brachte, die Kette Eisen-Wasser (bzw. Ätznatronlösung)-Amalgam befördert dann den chemischen Umsatz. Die Arbeitsweise Castners wurde mit derjenigen Kellners kombiniert. Castner verwendete dabei seine bekannten Schaukelzellen (Abb. 79), die auf einer Seite auf einer Schneide, auf der anderen auf einer exzentrischen Welle ruhen; bei ihrer Rotation wird die Zelle auf einer Seite langsam gehoben und gesenkt; das Quecksilber auf dem Zellenboden fließt dabei einmal nach der einen, dann zurück nach der anderen Seite. Von den 3 Kammern, in welche die Zelle unterteilt ist, dient so immer die eine der Außenkammern, in welcher sich gerade Quecksilber auf dem Zellenboden befindet, als Zersetzungskammer; das dabei jeweils gebildete Amalgam mit etwa 0,2% *Na* fließt beim nächsten Neigen der Zelle durch die Mittelkammer, welche als Amalgamzersetzer ausgebildet ist, in die andere Außenkammer. Als Anoden dienen in den ursprünglichen Castner-Zellen seitlich eingeführte Graphitstäbe, in der später in Amerika errichteten Anlage zusammengesetzte Graphitanoden, welche durch den Zellendeckel eingeführt sind. Die Zellen arbeiten zufriedenstellend, können aber nur in kleineren Dimensionen ausgeführt werden. Um größere Einheiten bauen zu können, ordnete Kellner die Zelle stabil an und bewegte das Quecksilber mittels Druckluft hin und her, Platin-

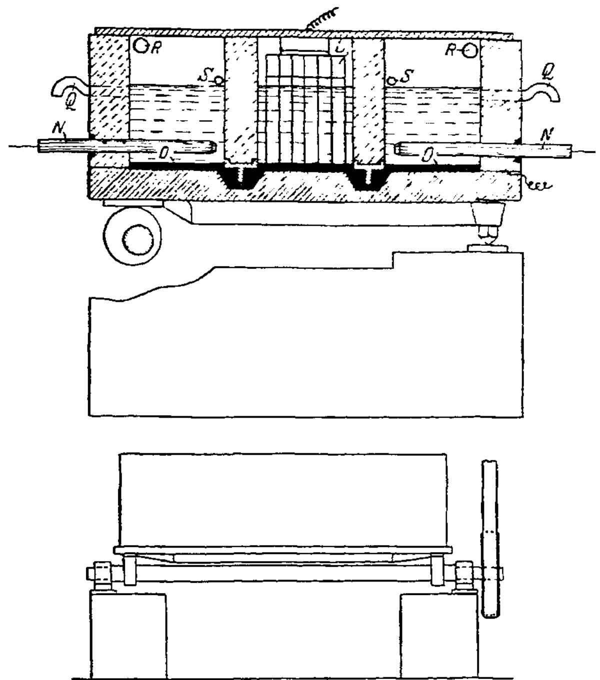


Abb. 79. Castner-Zelle.
N Graphit-Anoden; *O* Quecksilber-Kathode; *L* Eisen-Elektrode; *R* Chlorableitung; *S* Zuleitung für Alkalichloridlösung; *Q* Abfluß der Alkalilauge.

drahtnetze dienten hier als Anoden. Drei Anlagen sind mit CASTNER-Zellen eingerichtet worden, eine mit KELLNER-Zellen; zur Zeit, da sie installiert wurden, stellten sie die besten dar, heute besitzen sie keine praktische Bedeutung mehr. In diesem Zusammenhange ist noch der WHITING-Zelle Erwähnung zu tun, welche auch nur in einer einzigen Anlage in Amerika zur Ausführung kam. In dieser Zelle werden die Lokalelemente mit Graphit gebildet.

Die Chloralkali-Elektrolysen, welche in den letzten 20 Jahren in Europa errichtet wurden, bevorzugten, soweit sie mit Quecksilber arbeiten, die SOLVAY-Zelle (Abb. 80). Diese besteht aus zwei vollkommen getrennten, in sehr großen Dimensionen hergestellten Zellen, deren eine der Chloridzerlegung, deren andere der Amalgamzersetzung dient. Die Zellen stellen lange (in Jemeppe z. B. innen 14 *m* lange, 0,5 *m* breite) Eisenblechkästen vor, welche mit einer dicken, gut geglätteten Zementschicht ausgefüttert sind. Nach der Länge sind diese, sonst parallel nebeneinander

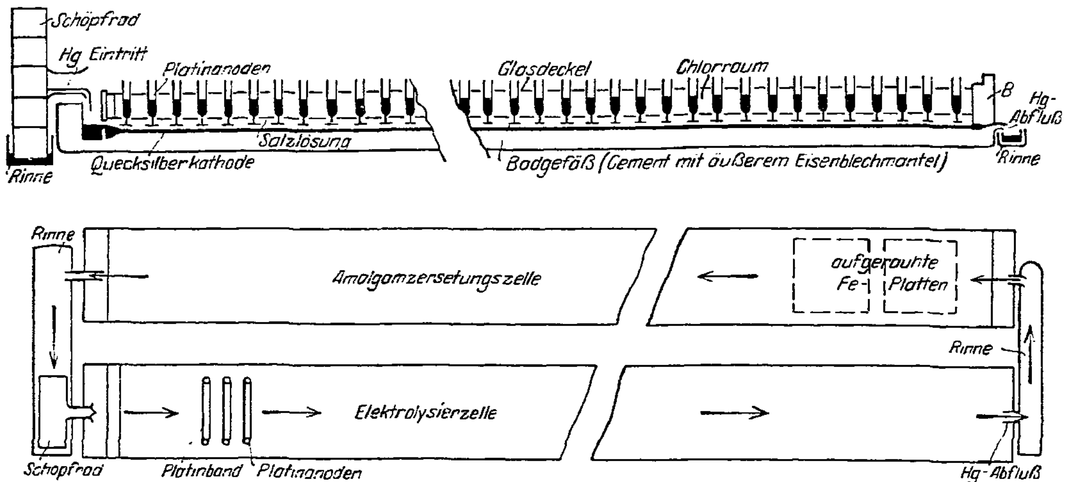


Abb. 80. Schematische Darstellung der SOLVAY-Zelle.

aufgestellten Kästen leicht geneigt und in verkehrtem Sinne. Dieser Neigung folgend, fließt das am erhöhten Ende des ersten Kastens (des Chloridzersetzers) einströmende Quecksilber in breitem Bande von möglichst geringer Höhe (etwa 2 *mm*) der ganzen Länge nach herab, gelangt am unteren Ende über einen kleinen Staudamm durch eine Rinne in den zweiten, parallel liegenden, gleich großen Kasten (den Amalgamzersetzer), an dessen erhöhtem Ende es eintritt und den es in analoger Weise, aber in entgegengesetztem Sinne seiner ganzen Länge nach durchfließt, um an dessen unterem Ende in eine Sammelrinne zu gelangen. Aus dieser Sammelrinne schöpft es ein kontinuierlich arbeitendes Schöpfrad wieder hoch und befördert es in das nebenan liegende erhöhte Ende des ersten Kastens (des Chloridzersetzers), in den es abermals über einen kleinen Staudamm einfließt, um den Kreislauf von neuem zu beginnen.

Durch die Deckel des ersten Kastens, des Chloridzersetzers, sind die Anoden eingeführt, welche nur etwa 20 *mm* weit von der Quecksilberoberfläche abstehen, wenn man Platinanoden benutzt, ein Geringes weiter, wenn Graphitanoden Verwendung finden. Das Arbeiten mit Platin ist viel eleganter, und in früheren Jahren bildete es die Regel, SOLVAY-Zellen mit Platin-Band-Anoden (aus 0,03 *mm* starkem *Pt-Ir*-Blech) auszurüsten. Solange man noch nicht über allerbeste Elektroden aus künstlichem Graphit verfügte, war das Arbeiten mit Graphitanoden beim Quecksilberverfahren in der Tat auch dadurch erschwert, daß die Graphitpartikelchen, die sich von den Anoden lösten und auf die Quecksilberoberfläche fielen, dort

Lokalelemente bildeten und eine teilweise Zersetzung des Amalgams herbeiführten, bei welcher das Chlor durch Wasserstoff verunreinigt wurde. Man mußte die CASTNER-Zellen deshalb auch häufig öffnen und vom Graphitmehl reinigen. Und doch war auch damals das Arbeiten mit Graphitelektroden bei guter Betriebsleitung wirtschaftlicher, weil die Elektrolyse mit Platinelektroden einen Mehraufwand an Spannung verursachte, welcher etwa 0,5 *V* beträgt. Die übermäßige Steigerung der Platinpreise schließt heute die Verwendung von Platinelektroden in neu errichteten Anlagen von vornherein aus; Magnetitelektroden kommen hier auch nicht in Frage, weil sie zu schlecht leiten, um die hohen, beim Quecksilberverfahren erforderlichen Stromdichten herstellen zu lassen; doch werden Graphitanoden in so guten Qualitäten erzeugt, daß sie ohne weiteres verwendet werden können. Aber auch mit Graphitanoden muß man — und dies bildet einen der Hauptnachteile des Quecksilberverfahrens — die Zellenspannung auf mindestens 4,5 *V* halten, weil erst von dieser Spannung ab ein Amalgamzerfall in der Chloridzersetzungskammer verhütet werden kann. Bei Spannungen von 4,5—5 *V* (bzw. 5—5,5 *V* bei Verwendung von Platinanoden) stellen sich allerdings bei dem geringen hier notwendigen Elektrodenabstand Stromdichten von 1400—1500, ja sogar von 2000 *Amp.* her, und diese hohe Stromdichte läßt die Verwendung so teurer Zellen — eine 15 000-*Amp.*-Zelle muß mit etwa 1850 *kg* Quecksilbermetall beschickt werden — unter sonst günstigen Verhältnissen auf wirtschaftliche Art noch zu, wenn man auch mit jährlichen Mindestverlusten von 3—4% dieses Metalls zu rechnen hat.

Aus der Chloridzersetzungszelle gelangt das Quecksilber mit einem Gehalt von etwa $1-1^1/_2$% an *Na* in den Amalgamzersetzer, in welchem reibeisenförmig aufgerauhte Eisenplatten die Wechselwirkung mit Wasser (das im Gegenstrome geführt wird) befördern. Die Natriumkonzentration des Amalgams läßt sich einerseits durch die Größe der Strombelastung, dann durch die Schnelligkeit der Quecksilberzirkulation regeln, d. h. durch die Geschwindigkeit, mit welcher man das Schöpfrad laufen läßt, und den Neigungswinkel, welchen man den langen Kästen erteilt. In die Chloridzersetzer läßt man kaltgesättigte Salzlösung am unteren Ende einfließen und zieht sie oben, etwa auf die Hälfte verarmt, ab. Diese chlorgesättigte verarmte Salzlösung wird durch Auflösung festen Salzes nachgesättigt, ehe man sie wieder in die Zelle leitet, eine nicht ganz angenehme Operation. Da die meisten Verunreinigungen die Amalgamzersetzung befördern, ist nur entsprechend vorgereinigte Lösung verwendbar.

Die Temperatur des Bades kann durch die Zirkulationsgeschwindigkeit der Salzlösung geregelt werden; man soll sie nicht über 50°, keinesfalls aber über 65° steigen lassen, weil der Amalgamzerfall dann rasch zunimmt und nicht nur Ausbeuteverluste, ev. Störungen herbeiführt, sondern auch zur Bildung von Wasserstoff in der Anodenkammer führt, der sich dem Chlorgas beimengt. Auch bei guter Arbeit ist ein teilweiser Zerfall des Amalgams in der Anodenzelle nie völlig zu vermeiden, demzufolge das entwickelte Chlorgas immer etwas Wasserstoff enthält. Solange der Wasserstoffgehalt des Anodengases nur 1—2% beträgt, hat das nicht viel auf sich, steigt er aber höher, gar über 5%, so wird das bedenklich. Die Zellen, die Leitungen, die Chlorkalkkammern sind dann mit einem explosiven Gasgemisch gefüllt, das sich mit einemmale und schon durch Belichtung entzünden kann. Ganz besondere Vorsicht ist aber dann aufzuwenden, wenn das Chlorgas verflüssigt werden soll.

Neben der SOLVAY-Zelle hat die WILDERMANN-Zelle (Abb. 81), welche mit vertikalen Anoden arbeitet (*D. R. P.* 130 118 [1899]; 172 403 [1902]; 244 842 [1909]), Anwendung gefunden.

Die Abb. 81 zeigt eine schematische Darstellung der WILDERMANN-Zelle. Y-förmige, ringförmige Rinnen enthalten das Quecksilber; sie sind derart übereinander angeordnet (30 Stück), daß der Kiel der einen in das Quecksilber der darunterliegenden taucht; sie bestehen aus Gußeisen und sind mit Ebonit überzogen. Durch diese Anordnung wird eine dicht abschließende Wand

gebildet, die den Anodenraum von dem Raum, in dem die Zersetzung des Amalgams erfolgt, abtrennt. Rührer mit Zähnen aus blankem Eisen tauchen in den Kathodentrog und bewegen das Quecksilber, das von seinem Alkaligehalt kontinuierlich befreit wird, wobei Kohlestäbchen von 12 *mm* ⌀, die an beiden Enden mit Nickeldraht umwickelt sind, eine schnellere Amalgamzersetzung bewirken. Diese Stäbchen schwimmen auf dem *Hg* der Kathoden in der äußeren Hälfte der Zelle und bewirken in bekannter Weise die Bildung eines Elementes, das die Zersetzung des Amalgams durch Wasser beschleunigt.

Der Vorteil der WILDERMANN-Zelle besteht darin, daß der Anodenabfall statt auf das Quecksilber, zum größten Teil auf den Zellenboden fällt und somit die Amalgamzersetzung nicht befördert, ihre Nachteile sind die große Komplikation der Anordnung (s. Abb. 81), die geringe Stromausbeute (85% bei *NaCl*, 90% bei *KCl*-Elektrolyse), die beschränkte Haltbarkeit der Rinnen. Zwar ist es WILDERMANN gelungen, einen Hartgummi aus 57 Tl. Paragummi, 10 Tl. Graphit, 33 Tl. Schwefel herzustellen, der sich zum Überzuge eiserner V-förmiger Rinnen eignet (*D. R. P.* 216 227) und diese schützt. Immerhin hält aber auch dieser Hartgummi der energischen gleichzeitigen chemischen Einwirkung von Natriumamalgam, Lauge und Chlor doch nur begrenzte Zeit stand. Die vielen Reparaturen, die erforderlich sind, stören den Betrieb, der außerdem bei Druckschwankungen in den Gasräumen schwierig wird, weil dann die Lösungen quer über die einzelnen Rinnen hinweg von einer Kammer in die andere treten. Infolge dieser Empfindlichkeit gegen Druckdifferenzen muß man auch stets darauf sehen, daß das *spez. Gew.* der Katholyten dem der Anolyten gleich bleibt; trotzdem ist das hergestellte Ätzalkali chloridhaltig.

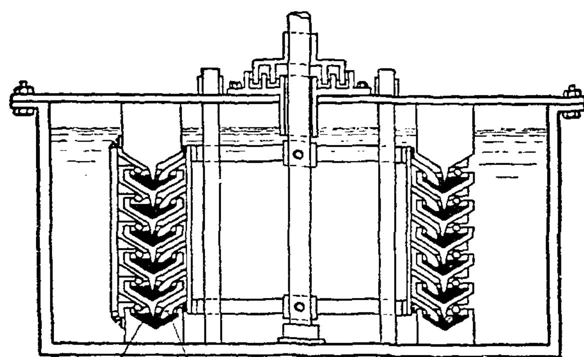


Abb. 81. Zelle von WILDERMANN.

Chloridzerlegung im Schmelzfluß.

Neben der Chloridzerlegung in wässeriger Lösung ist auch die Elektrolyse im Schmelzfluß zu erwähnen, welche zwar heute nicht mehr für die Ätzalkaligewinnung in Benutzung steht, aber vor etwa 20 Jahren in Amerika von ACKER in einer Weise durchgeführt wurde, welche Aufmerksamkeit und Bewunderung verdient. Im Prinzipe wird eine ähnliche Methode angewendet wie beim Quecksilberverfahren, nur läßt man Blei statt des Quecksilbers zirkulieren und führt es in etwa 4%ige Bleinatriumlegierung über. Man arbeitet bei etwa 850° mit Graphitanoden und Stromdichten von 20 000—30 000 (!!) *Amp.* Das flüssige Blei wird durch einen Dampfinjektor in Zirkulation gehalten; der Bleinatriumlegierung entzieht der einströmende Dampf das Natrium unter Bildung von *NaOH*, das im geschmolzenen, nahezu wasserfreien Zustande gewonnen wird! Die Stromausbeute beträgt 93%. Diese imponierenden Ziffern und Verhältnisse hätten wohl dazu geführt, daß man allgemein die Elektrolyse wässeriger Lösung zugunsten dieser Schmelzflußelektrolyse aufgegeben hätte, ließe sich nur letztere Elektrolyse mit gleicher Energieausbeute durchführen; aber sie erfordert eine Zellenspannung von 7 *V*, und dadurch bleibt sie trotz ihrer Eleganz leider unrentabel.

Über weitere Verfahren der elektrolytischen Zerlegung von Natriumchlorid im Schmelzfluß s. Natrium.

Reinigung der Alkalichloride für die Elektrolyse.

Selten besitzt das Rohsalz einen hinreichenden Reinheitsgrad, daß es ohne weiteres der Elektrolyse unterworfen werden kann. Allerdings ist der erforderliche Reinheitsgrad für die verschiedenen Zellensysteme verschieden. Die geringsten

Ansprüche stellen die Zellen, welche mit starren Kathoden ausgerüstet sind und keine Filterdiaphragmen verwenden (Aussiger Glockenverfahren, BILLITER-LEYKAM-Zelle). Zellen, welche mit Magnetitelektroden betrieben werden, erleiden bei der Verwendung sulfathaltigen Salzes keinen kostspieligen Anodenverschleiß wie Zellen mit Graphitanoden u. s. w.

Die Reinigung der Rohsalzlösung durch Ätzalkalizusatz ist bereits oben S. 252 erwähnt worden. Ein solcher Reinigungsprozeß ist aber meist nicht ausreichend; es muß auch das Sulfat entfernt werden, welches sich sonst in Anodennähe in der Zelle ständig anreichert und die rasche Anodenzerstörung bei abnehmender Stromausbeute herbeiführt. Bei sehr hohem Sulfatgehalt des Rohsalzes fällt man einen Teil der SO_4'' durch Kalk aus, filtriert oder läßt absitzen, behandelt mit Kohlensäure oder besser mit Soda und setzt schließlich die berechnete Menge Bariumchlorid zu. Bei geringerem Sulfatgehalt fällt man von vornherein mit Bariumchlorid und entfernt die Magnesium- und Calciumverbindungen durch Ätzalkalizusatz. Arbeitet man mit Diaphragmazellen, so gewinnt man beim Eindampfen der noch chloralkalihaltigen Elektrolytlaugen das enthaltene Alkalichlorid fast vollständig (die 50grädigen Laugen halten nur rund 1% Chlorid — auf Ätzalkali gerechnet —) in gelöster Form zurück und in sehr reiner Form, nur durch die zurückgehaltene Lauge verunreinigt, in Nutschen wieder. Zur Herstellung reiner Ausgangslösung genügt es oft, dieses alkalihaltige Salz mit Rohsalz (welches von SO_4'' gereinigt ist) aufzulösen und zu filtrieren, das zurückgehaltene Ätzalkali also für die Salzreinigung zu verwenden.

Da chemisch reines Kochsalz in den meisten Ländern viel höher im Preise steht als technisch gereinigtes, hat ANGEL darauf hingewiesen, daß es wirtschaftlicher sei, das beim Eindampfen ausfallende Kochsalz durch Ausschleudern, Waschen und Trocknen auf annähernd chemisch reines Salz (auf „Elektrolytsalz") zu verarbeiten, die für die Elektrolyse erforderliche Lösung auf einem der üblichen, oben kurz erwähnten Wege herzustellen und den elektrolytischen Prozeß durch Bereitung dieses „Elektrosalzes" als Nebenprodukt zu verbilligen. Die NORSK ELECTROSALT AB hat die Verwertung des in den Werken der KELLNER-PARTINGTON CO. ausgebildeten Verfahrens übernommen, der Russische Staat und die A. WACKER GES. sollen Lizenz erworben haben (vgl. *Chem. metallurg. Engin.* 33, 746 [1926]).

Im Gegensatze hierzu stellen BILLITER und die SIEMENS & HALSKE A. G. (das betreffende Verfahren wurde von beiden unabhängig voneinander ausgearbeitet) chemisch reines Alkalichlorid dadurch her, daß sie es aus gesättigter Rohsalzlösung mittels Salzsäuregases fällen (Patente angemeldet), welches als Nebenprodukt bei der Elektrolyse gewonnen werden kann. Nach der Fällung kann die Salzsäure in Form reiner wässeriger Säure durch Destillation gewonnen werden. Diese Reinigungsart weist trotz der Unannehmlichkeiten, die das Arbeiten mit stark salzsauren Lösungen mit sich bringt, den besonderen Vorteil auf, daß sie die Verwendung besonders unreiner Rohsalze (Seesalz mit bloß 85% $NaCl$ u. dgl.) für die Elektrolyse ermöglicht. Die Mutterlauge, welche nach der Chloridfällung mittels Salzsäuregases zurückbleibt, kann auch zum Extrahieren, Decken u. s. w. größerer Rohsalzmengen, also zur Herstellung eines technisch gereinigten oder Sekundasalzes verwendet werden, ehe man sie zur Herstellung wässeriger Salzsäure benutzt. Hingewiesen sei ferner auch auf das *F. P.* 640237 der *I. G.*, wonach die Kochsalzlösung durch Sättigen mit Natriumfluorid und Entfernen der gebildeten Niederschläge (MgF_2 und CaF_2) gereinigt werden soll.

Analytische Untersuchungsmethoden. Die Betriebskontrolle erstreckt sich auf die Untersuchung der Chloridlösung vor und nach ihrer Reinigung, der Kathodenlaugen vor und nach ihrem Eindampfen, der entwickelten Gase (s. d.) u. s. w., beim Quecksilberverfahren auch der Amalgamkonzentration.

Chlorid wird am bequemsten durch Titration mit Silbernitrat (Chromat als Indicator) ermittelt; bestimmt man es in den Laugen, so muß das freie Ätzalkali natürlich vorher durch Säure abgestumpft werden. Sulfat bestimmt man mit Bariumchlorid; bei Gegenwart von Carbonat muß die Kohlensäure vorher ausgetrieben (und ev. bestimmt) werden. In den Laugen wird Hypochlorit nach der Methode von PENOT oder besser nach FÖRSTER und JORRE (s. Chlorbleichlaugen, Bd. III, 319) bestimmt. Das Ätzalkali wird nach Zerstörung des Hypochlorits mittels Wasserstoffsuperoxyds durch Titration ermittelt, am bequemsten mit Phenolphthalein als Indicator. Chlorat wird in den Kathodenlaugen nach der BUNSENschen Methode ermittelt; diese Bestimmung wird erforderlichenfalls auch auf die Dicklauge ausgedehnt. Beim Schmelzprozeß geht das Chlorat durch Reduktion an den eisernen Schmelzpfannen in Chlorid über, welches dem Endprodukt beigemengt bleibt.

Die Untersuchung des Anodengases gibt unter anderm auch ein Maß für die erzielte Stromausbeute an die Hand (s. S. 241). Der Gasrest, welcher nach Absorption mit Kalilauge zurückbleibt, enthält Sauerstoff und ev. Wasserstoff, deren ersteren man durch Absorption mit Pyrogallollösung bestimmen kann, während man letzteren durch Verbrennung in Wasser überführt (da der Wasserstoffgehalt in der Regel klein ist, muß man gewöhnlich größere Gasvolumina zu seiner Bestimmung anwenden, etwa 10 *l*). Um Kohlensäure neben Chlor zu bestimmen, kann man zwar beide Gase bei Ausschluß größerer Erhitzung, mit Luft stark verdünnt, durch Kalilauge absorbieren, Chlor darin als

Hypochlorit und Kohlensäure aus der Differenz bestimmen, bequemer sind indes die volumetrischen Bestimmungen. Allerdings geben alle Methoden, welche darauf ausgehen, das Chlor zunächst durch wässerige Lösungen zu absorbieren (etwa durch *KJ*-Lösung) und Kohlensäure im Gasrest zu bestimmen, bei kleinem Kohlensäuregehalt (unter 4%) viel zu geringe Werte, weil immer merkliche Mengen CO_2 gleichzeitig mit dem Chlor absorbiert werden. Zuverlässige Resultate gibt nur die Absorption des Chlors mittels Quecksilbers. Die Volumablesung, welche nach dieser Absorption in der Regel äußerst schwierig ist, weil die Rohrwandungen verschmiert werden, läßt sich ohne nennenswerte Abnahme der Genauigkeit dadurch leicht gestalten, daß man in die Gasbürette, welche das zu prüfende Chlor enthält, erst 1–1,5 *cm*³ *konz.* Jodkaliumlösung und dann erst das Quecksilber einfließen läßt (genauere Beschreibung dieser Methode: BILLITER, Technische Elektrochemie. Halle 1924, S. 284). Im Gasrest bestimmt man in derselben Bürette die Kohlensäure durch Absorption mittels Kalilauge.

Wichtig ist ferner die Bestimmung von *Mg*, *Ca* in der Roh- ev. der vorgereinigten Salzlösung, welche nach den bekannten gravimetrischen Methoden durchgeführt werden muß.

Wirtschaftliches. Bei der elektrolytischen Zersetzung eines binären Salzes erhält man Elektrolysenprodukte, welche in bestimmtem Mengenverhältnis zueinander stehen; so liefert im vorliegenden Falle eine *kilo-Amp-h.* nach dem FARADAYschen Gesetz theoretisch 1,32 *kg* Chlor neben 1,84 *kg* *KOH* bei der Chlorkaliumzerlegung oder der äquivalenten Menge 1,494 *kg* *NaOH* bei der Kochsalzelektrolyse (daneben werden 37,58 *g* Wasserstoff – etwa 0,4 *m*³ – in Freiheit gesetzt). Da der Chlorbedarf lange Zeit hindurch kleiner war als der Bedarf an kaustischem Alkali, wurde letzteres zu einer Zeit, da man schon sämtliches Chlor auf elektrolytischem Wege erzeugte, noch vielfach auf rein chemischem Wege hergestellt. Während des Weltkrieges, in welchem ungeheure Chlormengen zur Herstellung von Gaskampfstoffen gebraucht wurden, war der Chlorbedarf umgekehrt größer als derjenige an Ätzalkalien. Gegenwärtig ist der Weltbedarf an beiden Produkten anscheinend ausgeglichen worden, was zum Teil auch ein Werk der Organisation ist, da man das Chlor zur Herstellung einer Reihe von Produkten dann verwenden kann, wenn es überschüssig ist. Sah man sich vor 30 Jahren vor die Notwendigkeit gestellt, das Chlor fast ausschließlich zur Herstellung von Chlorkalk oder von flüssigen Bleichlaugen zu verwenden, für die es trotz der Ausbreitung der Papier-Cellulose- und der Textilindustrie doch nur einen begrenzten Absatz gibt, so sind mittlerweile die Verwendungsmöglichkeiten des Chlors vielfache geworden. Zunächst war es die organisch-chemische Industrie, welche immer steigende Mengen von Chlor aufnahm, so daß die großen Farbwerke bald eigene elektrolytische Chloralkalizerlegungsanlagen errichteten; dann ermöglichte die Verbesserung, welche die Chlorverflüssigung erfuhr, immer steigende Mengen Chlor in Bomben, später in Kesselwagen in bequemer Art an den Verbrauchsort zu transportieren, und vermehrte so den Absatz bzw. die Zentralisierung der Erzeugung. Besonders entwickelt ist die Chlorverflüssigung in Deutschland, wo etwa $^1/_3$ der erzeugten Chlormenge verflüssigt wird, in Frankreich und in Nordamerika, wo etwa die halbe Produktion auf flüssiges Chlor verarbeitet wird. 1926 standen dazu 300 Tankwagen (je 15 *t*) in Gebrauch. Trotzdem ist die Produktion an Chlorkalk nicht zurückgegangen; der Chlorverbrauch ist entsprechend größer geworden. Nennenswerten Umfang hat auch die Herstellung von Chlorat nach der rein chemischen Methode mittels elektrolytisch gewonnenen Chlors wieder angenommen, obwohl man Chlorate auch nach wie vor direkt auf elektrolytischem Wege erzeugt. Eine Chloratanlage als Annex einer Alkalichloridanlage ermöglicht es, bei zeitweiser Stockung des Absatzes für andere Chlorprodukte große Mengen dieses Gases in ein festes lagerfähiges und meist gut verkäufliches Produkt überzuführen. Dennoch dürfte mindestens die Hälfte des erzeugten Chlors noch auf die Herstellung von Bleichmitteln verwendet werden. In Industriezentren, also in Fällen, in welchen die Transportkosten nicht groß sind, hat sich auch die Verarbeitung eines Teiles des Chlors auf chemisch reine Salzsäure (durch Verbrennung von Chlor mit kathodisch abfallendem Wasserstoff) als rentabel erwiesen. Hingewiesen sei hier noch auf einen Vorschlag von SIEMENS & HALSKE (Erfinder G. ERLWEIN), das Chlor in Phosgen überzuführen und dieses mit Ammoniak umzusetzen. Hierbei entsteht ein Gemisch

von Harnstoff mit Chlorammonium, das als Düngemittel Verwendung finden soll. Über weitere Verwendungen von Chlor s. d., Bd. III, 231.

Der Umfang der Weltproduktion soll nach J. HESS (*Chemische Ind.* 52, 2) im Jahre 1927 etwa 370 000 *t* betragen haben. Manche Staaten, vor allem die Vereinigten Staaten von Nordamerika, haben während des Weltkrieges so große Neuanlagen aufgeführt, daß ein großer Teil von ihnen nach dem Kriege stillgelegt werden mußte, andere, wie besonders Deutschland, Frankreich und Italien, haben selbst nach dem Kriege noch neue Anlagen errichtet. Jedenfalls ist diese Industrie sehr bedeutend; in Deutschland allein werden ihr etwa 60 000 *PS* dienstbar gemacht, was einer Jahreserzeugung von etwa 111 000 *t* Chlor entspricht.

Unter den verschiedenen Zellentypen ist die SIEMENS-BILLITER-Zelle diejenige, welche die größte Verbreitung gefunden hat; bedeutende Anwendung findet noch immer die *Griesheim*-Zelle, wenn auch ihre Verbreitung (von etwa 30 000 *PS* im Jahre 1910 auf etwa 12 000 *PS*) zurückgegangen ist, ferner diejenigen Zellentypen, welche den von HARGREAVES-BIRD geschaffenen Typus ausgebildet haben. Unter den Quecksilberverfahren nimmt die SOLVAY-Zelle unstreitig den ersten Rang ein, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt:

Zellentyp	Umfang der in Betrieb stehenden Anlagen	
SIEMENS-BILLITER-Zelle	etwa	50 000 *PS*
Griesheim-Zelle	„	12 000 „
NELSON-Zelle	„	20 000 „
TOWNSEND	„	10 000 „
ALLEN-MOORE	„	15 000 „
KREBS	„	9 000 „
GIBBS (VORCE)	„	25 000 „
Badische (Mehrfach-Diaphragmen)	„	6 000 „
Ciba, MONTHEY-Zelle	„	10 000 „
Andere Diaphragmazellen (DOW, GIORDANI, POMILIO, DE NORA u. s. w.)	„	10 000 „
SOLVAY-Zelle	„	16 000 „
Andere Quecksilberverfahren (CASTNER, KELLNER, WILDERMANN, WHITING)	„	12 000 „
Glockenverfahren und Zellen mit Gasschirmen (BILLITER-LEYKAM)	„	4 000 „

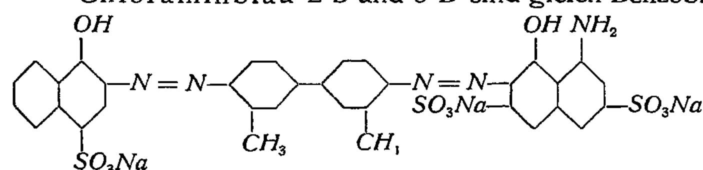
Literatur: ALLMAND, Applied Electrochemistry. London 1912. — ASKENASY, Technische Elektrochemie. Bd. II. Berlin 1916. — J. BILLITER, Die elektrolytische Alkalichloridzerlegung mit festen Kathodenmetallen. 2 Bände. Halle 1912. — J. BILLITER, Technische Elektrochemie, Bd. II. Halle 1924. — J. BILLITER, Die technische Chloralkali-Elektrolyse. Dresden und Leipzig 1924. — BRÄUER D'ANS, Fortschritte in der anorgan.-chem. Industrie I_3, (1923), II_2 (1926), III (1929). — BROCHET, La soude electrolytique. Paris 1909. — P. FERCHLAND, Die elektrochem. Industrie Deutschlands. Halle 1904. — FERCHLAND und REHLÄNDER, Die elektrochemischen deutschen Reichspatente. Halle 1906. — FERCHLAND, Die britischen elektrochemischen Patente. Halle 1907. Derselbe, Die amerikanischen elektrochemischen Patente. — FÖRSTER, Elektrochemie wässeriger Lösungen. — KERSHAW, Die elektrochem. Industrie Großbritanniens. Halle 1907. — LUCION, Elektrolyt. Alkalichloridzerlegung mit *Hg*-Kathoden. Halle 1906. *Billiter.*

Chloralkyle s. Äthylchlorid (Bd. I, 752) und Methylchlorid (Bd. I, 236).

Chloramin (*Heyden*) ist identisch mit Aktivin (Bd. I, 192). Zu den daselbst gemachten Angaben sei hinzugefügt, daß es auch Verwendung findet als Verband- und Mundwasser (1/4—1/2%ig), zu Spülungen (1/10—1/4%ig) (Scheidenspülungen 1/2%ig), Hände- und Instrumentendesinfektion (1/2%ig), als Streupulver (5—10%ig), zur Abtötung von Tuberkelbazillen im Sputum (6%ig).

Gynechlorina in Tabletten zu 0,1—0,25 *g* ist ein parfümiertes Chloramin. *Dohrn.*

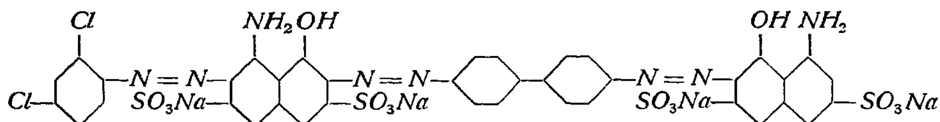
Chloraminfarbstoffe (*Sandoz*) sind substantive Dis- und Trisazofarbstoffe. Chloraminblau 2 B und 3 B sind gleich Benzoblau 2 B und 3 B (Bd. II, 255).



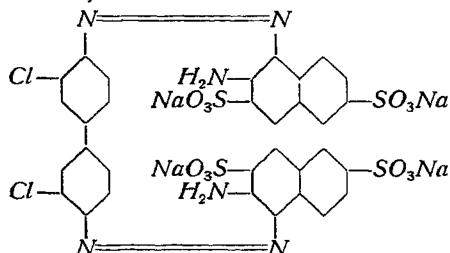
Die Marke BXR wird hergestellt aus diazotiertem Tolidin, das mit 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfosäure H und 1-Naph-

thol-4-sulfosäure NW gekuppelt ist. Auch für Halbwolle und Halbseide geeignet, sonst gleiche Eigenschaften wie die obigen Marken.

Chloraminblau 3 G wird hergestellt aus je 1 *Mol.* Benzidin und Dichlor-

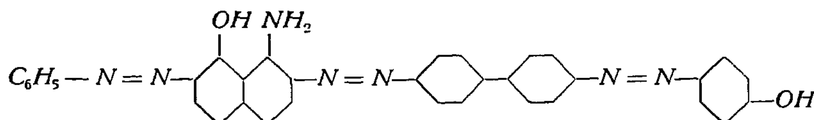


anilin als Diazo- und 2 *Mol.* H-Säure als Azo-Komponenten. Die Marke HW enthält statt 1 *Mol.* H-Säure 1 *Mol.* 2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure. Bronzeglänzende Pulver, die Baumwolle im neutralen Bad grünstichig bzw. dunkelblau anfärben.



Chloraminbrillantrot 8 B, aus Dichlorbenzidin und 2 *Mol.* Amido-R-Säure. Dichlorbenzidin wird nach *D. R. P.* 94410 (*Friedländer* **4**, 73) dargestellt. Rotes Pulver, in Wasser mit blauroter Farbe löslich, in Alkohol unlöslich. Färbt Baumwolle im Sodasalzbade; auch für Kunstseide.

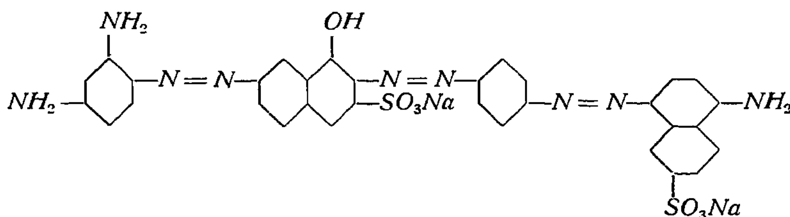
Chloramindunkelgrün B, 1901 von O. MÜLLER entdeckt, aus Benzidin,



sauer gekuppelt mit H-Säure, alkalisch mit Diazobenzol und schließlich mit Phenol.

Chloraminechtrot ist gleich Benzoechtrot FC (Bd. II, 257).

Chloraminechtschwarz FF, aus p-Phenylendiamin, gekuppelt mit je 1 *Mol.*

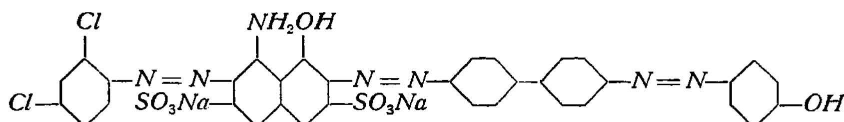


α-Naphthylaminosulfosäure Cleve und 2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure (γ), wieder diazotiert und gekuppelt mit m-Phenylendiamin (*D. R. P.* 131 986 und 131 987; *Friedländer* **6**, 1008, 1009). Braunschwarzes Pulver, in Wasser violettschwarz löslich, in Alkohol unlöslich. Färbt direkt auf Baumwolle ein billiges, tiefes, deckkräftiges, gut egalisierendes Schwarz von guter Bügel-, Alkali- und Säureechtheit. Mit Chromkali und Formaldehyd nachbehandelt, wasch- und walkecht. In Halbwolle und Halbseide wird die Baumwolle mehr gedeckt; deshalb gern mit Naphthylaminschwarz für gemischte Gewebe gebraucht. Auch für Kunstseide und Apparatefärberei bevorzugt.

Chloramingelb GGG, M (*I. G.*), 1890 von GUINON, PICARD und JAQ hergestellter substantiver Thiazolfarbstoff, erhalten durch Oxydation von Dehydrothiotoluidinsulfosäure mit Hypochloriten, *D. R. P.* 65402 (*Friedländer* **3**, 752). Braungelbes Pulver, in Alkohol unlöslich. Färbt ein direktes Gelb auf Baumwolle von vorzüglicher Licht-, Wasch-, Alkali-, Säure- und Bügelechtheit. Färbt gut gleich und ist auch für Wolle und Seide im sauren Bade geeignet.

Chloramingelb FF, G ist gleich Chloramingelb GG (*I. G.*).

Chloramingrün B, 1898 von BÖNIGER und LAGUTT hergestellt aus je 1 *Mol.*

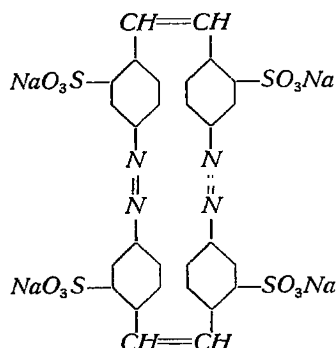


Benzidin und Dichloranilin als Diazo- und je 1 *Mol.* Phenol und H-Säure als Azokomponenten. *D. R. P.* 112820 (*Friedländer* **6**, 1004). Bronzeglänzendes Pulver, in Wasser und Alkohol löslich, gibt ein lebhaftes Grün in direkter Färbung auf Baumwolle.

Chloramin-licht-farbstoffe sind sehr lichtecht.

Chloramin-licht-blau ist auch bügelecht und färbt gut gleich. Es deckt Baumwolle kalt in der Halbwollfärberei. – -grau B und R sind auch alkali- und säureecht; lassen sich ohne Tonänderung nachchromen und nachkupfern; -blau und -grau sind weiß ätzbar. – -orange G, 2 G, R sind in hellen Tönen ätzbar.

Chloraminorange G (*I. G.*), 1888 von BENDER hergestelltes Natriumsalz der Disazo- bzw. Azoxyazodistilbentetrasulfosäure, je nachdem die mit mehr Reduktionsmitteln erhaltenen röteren oder die weniger reduzierten gelberen Marken vorliegen.



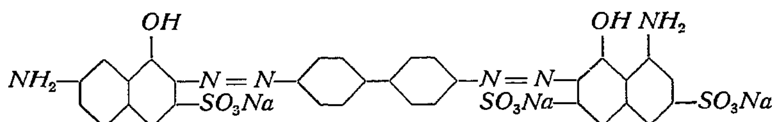
Nach den *D. R. P* 46252 und 48528 (*Leonhardt*) läßt man oxydable Körper, wie Glycerin, Resorcin, Gallussäure, Natriumsulfit, Traubenzucker, Stärke, Dextrin u. s. w., auf p-Nitrotoluolsulfosäure einwirken. Das *D. R. P.* 96929 (*Leonhardt*) reduziert Dinitrosostilbendisulfosäure (*D. R. P.* 79241 von *Kalle*) mit Eisenoxydul in alkalischer Lösung. Das *D. R P.* 113514 (*Clayton*) kondensiert Dinitrostilbendisulfosäure mit primären Aminen in Gegenwart kaustischer Alkalien (*Friedländer* **2**, 373, 374; **3**, 809; **4**, 1336; **6**, 1028). Orange bis braun gefärbtes Pulver, in Alkohol unlöslich, färbt Baumwolle im Salzbad sehr reib-, licht-, alkali-, chlor- und gut säure- und waschecht. Die braunen Marken dagegen sind wenig licht- und nicht chlorecht.

Chloraminreinblau A und FF sind gleich Benzaminreinblau 765 und FF (Bd. **II**, 216); RF ist gleich Benzoblau RW (Bd. **II**, 255).

Chloraminrot 8 BS (*I. G.*), 1903, substantiver Azofarbstoff, färbt Baumwolle im Salzbad gut säure- und chlorecht.

Die Marken B und 3 B sind gleich Diaminscharlach B.

Chloraminschwarz BH, aus Benzidin und je 1 *Mol.* Aminonaphtholsulfo-



säure γ und H-Säure (*Cassella, D. R. P.* 68462; *Friedländer* **3**, 674). Graublaues Pulver, gibt direkt gefärbt ein billiges Blau auf Baumwolle. Diazotiert und mit Diamin CJ (m-Phenyldiamin) oder Resorcin oder β-Naphthol entwickelt, gibt es billige wasch- und säureechte Schwarz. Gern in der Apparatefärberei verwendet wegen des guten Durchfärbevermögens. Die Marken EX und EXR sind gleich Baumwollschwarz RW extra (Bd. **II**, 160). Die Marke F ist ausgezeichnet alkali- und gut säure- und bügelecht und weiß ätzbar. *Ristenpart.*

Chloraniline s. Anilin (Bd. **I**, 469).

Chlorantinfarbstoffe (*Ciba*) sind substantive Azofarbstoffe, die sich großenteils von der 1,8-Aminonaphthol-3,6-disulfosäure ableiten. Hierhin gehören: Chlorantinbraun R, Chlorantingelb GG (die Seide in Halbseide nahezu weiß lassend), Chlorantinlila B, BN, Chlorantinorange TR (die Seide in Halbseide nahezu weiß lassend), Chlorantinreinblau und Chlorantinrosa. Chlorantinrot 8 B ist gleich Baumwollsäurerot 8 BS (*I. G.*) (Bd. **II**, 160), die Marke 4 B eine Mischung.

Ristenpart.

Chlorantinlichtfarbstoffe (*Ciba*) sind gut lichtecht und daher für Dekorationsstoffe, aber auch Seide und Kunstseide geeignet, s. auch Bd. **II**, 39.

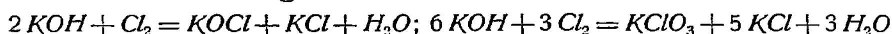
Chlorantinlicht-braun BRL, -grau RLN und -grün BL widerstehen auch leichter Seifenwäsche. Hierzu gehören ferner Chlorantinlichtblau GLN, 2 GL, 4 GL, 8 GL, RL und -bordeaux BL, 2 BL, auch säureecht und mit Rongalit ätzbar. – -braun 3 GL, RL. – -gelb 4 GL, 5 GL, ätzbar. – -grau B *konz.*, BLN, GLN, RLN, ätzbar; BLL, RLL. gut gleichfärbend. – -orange G, 2 RL, ätzbar; TRL. – -rot 5 BL–7 BL, 5 GL, ätzbar. – -rubin RL, auch kalt färbend. – -schwarz L, ätzbar; nicht für lichtechte Grau. – -violett BLN, 4 BLN, 5 BL, RL, 2 RL.

Ristenpart.

Chlorate und Perchlorate sind die Salze der Chlor- bzw. Überchlorsäure (s. Bd. **III**, 370).

Herstellung der Chlorate.

Geschichtliches. BERTHOLLET gewann 1786 durch Einleiten von Chlor in heiße Kalilauge als erster Chlorat; 1808 fand es BERZELIUS. BERTHOLLET bezeichnete sein Produkt als Salz einer eigentümlichen „überoxydierten Salzsäure". GAY-LUSSAC stellte als erster bewußt chlorsaure Salze her und gab der gewonnenen Substanz den Namen chlor(in)saures Salz. LIEBIG fand (1828–1831), daß die Reaktionen zwischen Chlor und Kalilauge durch die Formeln:



$$2\,KOH + Cl_2 = KOCl + KCl + H_2O;\; 6\,KOH + 3\,Cl_2 = KClO_3 + 5\,KCl + 3\,H_2O$$

wiedergegeben werden können. Die erste Reaktion überwiegt in alkalischer und kalter Lösung, die zweite in mit Chlor übersättigter und warmer Lösung.

Wie aus der Gleichung ersichtlich, erhielt man nach dieser Methode theoretisch $^5/_6$ des Ätzkalis als fast wertloses Chlorkalium. Durch Sauerstoffverluste schwoll die Chloridmenge aber in der Praxis oft bis 10 *Mol.* auf 1 *Mol.* Chlorat an. LIEBIG führte deshalb die wesentliche Verbesserung ein, den viel billigeren Kalk als Base zu verwenden und das gebildete Calciumchlorat mit Chlorkalium umzusetzen. Bei der technischen Ausarbeitung des Verfahrens war es ihm möglich, die Chloridbildung bis zu 6,5 *Mol.* auf 1 *Mol.* Chlorat zu beschränken. Die ökonomischen und technischen Voraussetzungen einer Fabrikation in großem Maßstabe waren damit vorhanden, und es entstanden auch mehrere Chloratanlagen in Anschluß an LEBLANC-Sodafabriken in England und auf dem Kontinent.

Ein von WELDON 1871 gemachter Vorschlag, der von MUSPRATT, ESCHELLMANN und PECHINEY weiter entwickelt wurde, Magnesia statt Kalk zu verwenden, war darauf gegründet, daß die Magnesiumchloratbildung fast quantitativ verläuft, und daß es möglich sein sollte, das erhaltene Magnesiumchlorid für Gewinnung von Magnesia und Salzsäure bzw. Chlor auszunutzen. Sowohl dieser als auch andere Vorschläge haben sich aber nicht bewährt.

Zu dieser rein chemischen Herstellung von Chloraten hat sich somit das LIEBIGsche Verfahren als das im großen allein verwendete erhalten, obwohl es in gewissen Einzelheiten abgeändert und verbessert worden ist. Die wichtigste Verbesserung ist das Fortfallen des kostspieligen Eindampfens der Mutterlauge, um den Chlorat- und Kaliverlust herabzusetzen, das durch Anwendung künstlicher Kühlung möglich wurde. Soviel bekannt, wurde dieser Vorschlag zuerst von HAMMILL 1889 gemacht.

Die rein chemische Herstellung des Chlorats bekam aber während der Neunzigerjahre in der elektrolytischen Methode einen gefährlichen Mitbewerber, der um die Wende des Jahrhunderts oder kurz nachher den Markt fast ausschließlich beherrschte. Trotzdem das LIEBIGsche Verfahren zum Tode verurteilt zu sein schien, welche Auffassung immer noch in der betreffenden Literatur zu ersehen ist, hat es in der letzten Zeit einen Aufschwung erlebt, u. zw. ist es sehr eigentümlich, daß es diesen der Elektrochemie zu verdanken hat. Unter Verwendung von elektrolytischem Chlor, insbesondere Abfallchlor, ist das Verfahren in mehreren Fabriken, die Chlor und Alkali elektrolytisch herstellen, zur Gewinnung von Chlorat als Nebenprodukt neben anderen Chlorprodukten wieder aufgenommen worden, obwohl die direkte elektro-

lytische Herstellung immerhin überwiegt. Dieser Vorgang wird erklärlich, wenn man sich erinnert, daß die elektrolytischen Chloratverfahren vor den Alkali-Chlor-Verfahren entwickelt und vervollkommnet worden sind (vgl. ANGEL, *Chem. metallurg. Engin.* **34**, 288 [1927]; *Chem.-Ztg.* **51**, 619 [1927]; **52**, 94 [1928]).

Rein chemische Chloratherstellung.

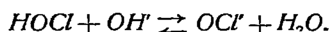
Theoretisches. Wenn man Chlor auf Alkali einwirken läßt, können mehrere Produkte entstehen. Nach einem von OSTWALD ausgesprochenen Gesetz verläuft eine solche Reaktion in Stufen von den wenigst stabilen bis zu den stabilsten Produkten, in diesem Falle von Hypochlorit über Chlorit (chlorige Säure, $HClO_2$), Chlorat und Perchlorat bis Chlorid. Hypochlorit ist also bei der Einwirkung von Chlor auf Alkali immer das primäre Produkt.

Der Mechanismus des Vorganges ist wie folgt (vgl. FOERSTER, Elektrochemie wässeriger Lösungen). Erst ist das Gleichgewicht zwischen dem Chlor und den Hydroxylionen zu berücksichtigen:



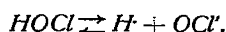
$$Cl_2 + OH' \rightleftarrows Cl' + HOCl.$$

Da hierbei eine Säure, unterchlorige Säure, entsteht, ist es klar, daß die Reaktion bei Anwesenheit eines Überschusses an Alkali weitergehen wird; d. h. die unterchlorige Säure wird neutralisiert:



$$HOCl + OH' \rightleftarrows OCl' + H_2O.$$

Schließlich haben wir die Dissoziation der unterchlorigen Säure zu berücksichtigen:



$$HOCl \rightleftarrows H^{\cdot} + OCl'.$$

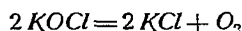
Diese drei Gleichgewichte bilden das Endergebnis, wenn 1 *Mol.* Chlor mit 2 *Mol.* Alkalihydroxyd (bzw. 1 *Mol.* Calciumhydroxyd) reagiert, was durch die bekannte Bruttogleichung:



$$Cl_2 + 2\,KOH = KCl + KOCl + H_2O$$

ziemlich genau wiedergegeben wird.

Es entsteht somit eine durch Hydrolyse schwach alkalisch reagierende Hypochloritlösung. Diese ist, wenn Fremdstoffe ferngehalten werden, als beständig anzusehen. Auch beim Erhitzen einer alkalischen Hypochloritlösung tritt eine Umwandlung in Chlorat nur mit sehr geringer Geschwindigkeit ein. Eine Zersetzung gemäß der Gleichung:



$$2\,KOCl = 2\,KCl + O_2$$

setzt aber in der Praxis in größerem Umfange ein, weil sie von vielen Verunreinigungen beschleunigt wird. Daß oxydierbare Stoffe das Hypochlorit leicht reduzieren können, ist allgemein bekannt, da die Bleichwirkung desselben eben auf dieser Eigenschaft beruht. Eine rein katalytische Zersetzung unter Sauerstoffentwicklung wird aber von vielen Schwermetallen schon bei Zimmertemperatur bewirkt. Insbesondere ist die zersetzende Wirkung von Eisenoxyden und Mangansalzen zu bemerken.

Leitet man nun weiter Chlor in die Hypochloritlösung ein, so entsteht ein Überschuß von unterchloriger Säure. Diese wirkt wohl erst auf die OCl'-Ionen unter Chloritbildung ein. Das Chlorit wird aber mit viel größerer Geschwindigkeit, als es entsteht, in Chlorat umgewandelt, so daß wir von dieser Zwischenstufe ganz absehen können:



$$2\,HOCl + OCl' \rightleftarrows ClO_3' + 2\,H^{\cdot} + 2\,Cl'.$$

Wie ersichtlich, werden bei dieser Umsetzung auf 2 *Mol.* unterchloriger Säure 2 *Mol.* Salzsäure frei, die momentan 2 *Mol.* der schwachen unterchlorigen Säure frei machen. Die Reaktion geht also ohne Verbrauch an Chlor oder Säure weiter, bis alle Hypochloritionen verbraucht worden sind, u. zw. mit einer Geschwindigkeit, die proportional der Hypochloritkonzentration und dem Quadrat der $HOCl$-Konzentration (oder der Acidität) ist:

$$\frac{-d[OCl']}{dt} = K \cdot [OCl'] \cdot [HOCl]^2.$$

Die „Konstante“ K steigt schnell mit der Temperatur. Ihr numerischer Wert, wenn $\frac{-d[OCl']}{dt}$ die Abnahme der OCl'-Konzentration pro 1′ bezeichnet, wird durch das Kurvenbild (Abb. 82) nach KNIBBS (*Transact. of the Faraday Soc.* **1921**, Part. II, 402) wiedergegeben. Wie ersichtlich, ist die Geschwindigkeit unter 40° sehr gering.

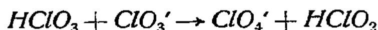
Aus dem oben Erwähnten geht hervor, daß die oft verwendete Bruttogleichung:



$$3\,Cl_2 + 6\,KOH = KClO_3 + 5\,KCl + 3\,H_2O$$

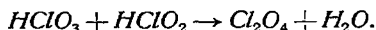
nicht den Mechanismus, sondern nur das stöchiometrische Verhältnis der Ausgangs- und Endprodukte beim Einleiten von Chlor in einen Überschuß von Alkalihydroxyd wiedergibt. In der Tat sind eine ganze Reihe von Reaktionen nacheinander abgelaufen.

Wenn wir nun diese Reihe weiter verfolgen, so wirkt freie Säure auf Chlorat ganz analog wie auf Hypochlorit ein, indem die freigemachte Chlorsäure das Chlorat zu Perchlorat oxydiert. Es ist aber zu bemerken, daß die Chlorsäure im Gegensatz zu der unterchlorigen Säure eine starke Säure ist, so daß eine viel größere Acidität erforderlich ist, um eine nennenswerte Perchloratbildung herbeizuführen, die also nicht durch bloße Hydrolyse des Chlors hervorgerufen werden kann. Der Vorgang beim Zusetzen einer stärkeren Säure wird durch die Formel:



$$HClO_3 + ClO_3' \rightarrow ClO_4' + HClO_2$$

wiedergegeben (vgl. FOERSTER, a. a. O.). Die als Zwischenprodukt gebildete chlorige Säure gibt mit der Chlorsäure das gemischte Anhydrid Cl_2O_4:



$$HClO_3 + HClO_2 \rightarrow Cl_2O_4 + H_2O.$$

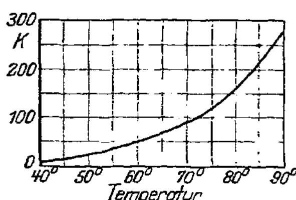
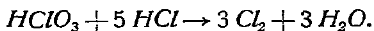


Abb. 82.
Umwandlung von Hypochlorit nach KNIBBS.

Daneben kann aber auch eine Zersetzung unter Chlorentwicklung vorkommen:



$$HClO_3 + 5\,HCl \rightarrow 3\,Cl_2 + 3\,H_2O.$$

Beim Zusatz einer starken Säure zu einer Chloratlösung entstehen also Überchlorsäure, Chlordioxyd und Chlor in wechselnden Mengen. Diese Reaktionen sind insbesondere bei der elektrolytischen Chloratherstellung, wo Salzsäure chlorathaltigen Lösungen zugesetzt wird, zu berücksichtigen. Ein lokaler Überschuß an Säure beim Zumischen kann eine Entwicklung von Cl_2 und Cl_2O_4 veranlassen. In Chloratfabriken kommt sehr oft ein die Augen und die Schleimhaut der Nase und des Mundes stark angreifendes Gas vor. ANGEL hat diese Erscheinung durch die überraschende Beobachtung erklärt, daß schon eine sehr schwache Acidität einer Lösung genügt, um Cl_2O_4 zu entwickeln, wenn die Lösung über feste Chloratkrystalle fließt.

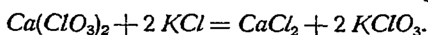
Die Chloratlösungen sind im Gegensatz zu den Hypochloritlösungen gegen reduzierende oder katalytisch zersetzende Einflüsse sehr beständig. Die Fähigkeit des festen Chlorates, mit oxydierbaren Stoffen explosive Mischungen zu bilden, ist aber genau zu beachten. Eine derartige Mischung wird sehr leicht durch Erwärmung, Reibung (vgl. die Streichhölzer!) oder Zusatz einer Säure zur Explosion gebracht. Nach mehreren furchtbaren Explosionen in Chloratfabriken, von denen die 1899 in St. Helens in England erfolgte wohl die schrecklichste war (*Engin-Mining. Journ.*, Juli [**1899**]), ist es bekannt, daß Chlorat für sich explosiv ist, was durch BERTHELOT und DUPRÉ später experimentell festgestellt worden ist (*Compt. rend. Acad. sciences* **129**, 926 [1899]).

Technische Herstellung. Nach dem rein chemischen Verfahren wird erst Calciumchlorat neben Calciumchlorid aus Kalkmilch und Chlor hergestellt:



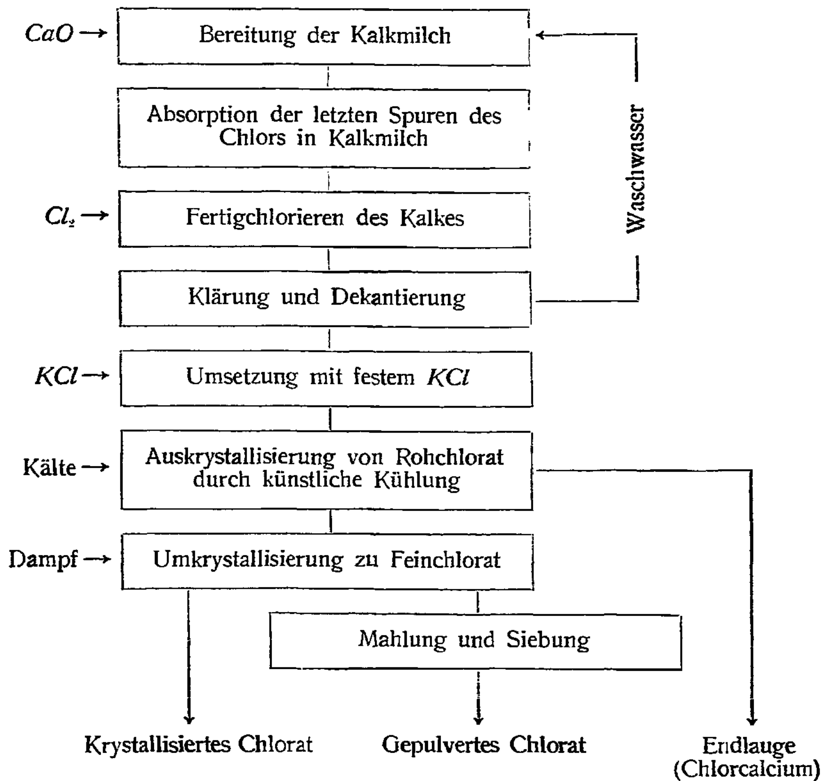
$$6\,Ca(OH)_2 + 6\,Cl_2 = Ca(ClO_3)_2 + 5\,CaCl_2 + 6\,H_2O.$$

Das Calciumchlorat wird dann mit Chlorkalium umgesetzt:



$$Ca(ClO_3)_2 + 2\,KCl = CaCl_2 + 2\,KClO_3.$$

Der ganze Vorgang in fabrikmäßigem Betriebe wird durch folgendes Schema veranschaulicht:



Gegenwärtig wird wohl fast ausschließlich elektrolytisches Chlor zur Chloraterzeugung verwendet. Sie ist besonders geeignet, um Abfallchlor von Chlorkalkkammern oder Chlorkompressoren auszunutzen. An den Kalk braucht man hinsichtlich seines Reinheitsgrades u. s. w. nicht so strenge Forderungen zu stellen wie bei der Chlorkalkfabrikation. Ein Gehalt an Magnesia spielt z. B. nur dann eine Rolle, wenn man das Calciumchlorid in der Endlauge ausnutzen will. Dagegen muß der Kalk möglichst frei von Oxyden des Eisens und anderer Schwermetalle sein, die eine katalytische Zersetzung des Hypochlorites verursachen und somit den Verbrauch an Chlor und Kalk vergrößern würden.

Wie aus dem Schema ersichtlich, wird die Chlorabsorption in zwei nacheinander geschalteten Apparaten durchgeführt. Diese können entweder als Berieselungstürme aus Steinzeug oder Beton oder als Absorptionskessel (Abb. 83) aus homogen verbleitem Eisen ausgeführt werden. Die Kalkmilch wird aus chlorathaltigem Waschwasser von den Klärbottichen und Kalkhydrat bereitet und dem ersten Absorptionsgefäß zugeführt. Hier soll Kalkhydrat immer im Überschuß vorhanden sein, um die letzten Spuren des Chlors zu absorbieren. Wegen der schlechten Löslichkeit des Kalkhydrates ist eine Nachsättigung der Lösung mit Kalk zu empfehlen, wodurch eine höhere Chloratkonzentration erreicht werden kann. Im ersten

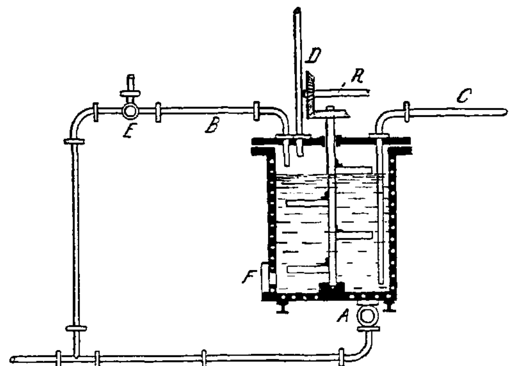


Abb. 83. Absorptionskessel.
A Ablaßhahn; *B* Laugeneinlauf; *C* Chlorzuführung; *D* Chlorableitung; *E* Laugenhahn; *F* Mannloch; *R* Rührwerk.

Gefäß, wo nur Hypochlorit gebildet werden soll, hat eine Erwärmung keinen Zweck. Eine zu hohe Temperatur verursacht sogar Verluste durch Sauerstoffentwicklung. Im zweiten Gefäß wird das Kalkhydrat erst fertig chloriert, wonach die Chloratbildung einsetzt. Will man einigermaßen schnell arbeiten, so muß die Temperatur wenigstens 40° sein (vgl. Kurvenbild, Abb. 82). Eine Anwärmung ist aber in der Regel nicht erforderlich, da die Reaktionswärme genügt, um die Temperatur aufrechtzuerhalten. Das Eintreten der Chloratbildung gibt sich durch eine rosenrote Färbung der Lösung deutlich zu erkennen. Diese wird durch eine Oxydation des Mangans im Kalke zu Permanganat bewirkt. Es ist zu bemerken, daß bei der Überführung des Hypochlorits in Chlorat kein Chlor verbraucht wird; es soll nur Chlor im Überschuß anwesend sein und Rücksicht darauf genommen werden, daß es sich um eine zeitlich verlaufende Reaktion handelt. Bei genügend hoher Temperatur geht die Chloratbildung so schnell vor sich, daß die Lösung kurz nach dem Eintritt der Rosafärbung abgelassen werden kann. Das Gefäß II wird dann mit unvollständig chlorierter Lösung aus Gefäß I und dieses mit neubereiteter Kalkmilch gefüllt.

Die fertige sog. Rohlauge wird nach Absetzung des Schlammes dekantiert oder filtriert. Aus einem Sammelbehälter gelangt sie dann in die Umsatzgefäße, wo sie mit einer abgewogenen Menge festen Kaliumchlorids bei guter Umrührung umgesetzt wird. Ein Überschuß an KCl von 3—5% gegenüber der äquivalenten Chloratmenge genügt. Das in der Kälte schwer lösliche Kaliumchlorat wird dann durch Luftkühlung in Krystallisiergefäße, die gewöhnlich aus Beton ausgeführt und meist ausgekachelt sind, zum größten Teil ausgeschieden. Um die Chloratverluste zu beschränken, wurde früher die Mutterlauge eingedampft und noch einmal zum Krystallisieren gebracht. Viel einfacher und billiger wird dies aber nunmehr durch künstliche Kühlung erreicht, durch die der Chloratgehalt der Endlauge bis auf einige Gramm pro 1 *l* heruntergesetzt werden kann. Ausführliche Angaben über die hierfür benutzte Apparatur werden unter Krystallisationsapparate gegeben.

Das Rohchlorat wird hierauf in einer Zentrifuge von Mutterlauge befreit und mit kaltem Wasser gewaschen. Es enthält immerhin beträchtliche Mengen Kaliumchlorid und Calciumchlorid und ist durch Eisen braun gefärbt. Es wird daher in der Wärme aufgelöst und durch Luftkühlung zum Auskrystallisieren gebracht. Die großen, flachen Krystallisierpfannen sind aus Eisen angefertigt, innen mit Blei ausgekleidet oder ev. mit Porzellanplatten ausgelegt. In neueren Anlagen hat man mit großem Vorteil Aluminium als Material für Krystallisiergefäße, Zentrifugensiebe, Trockentrommeln u. s. w. eingeführt. Die Krystallisation nimmt 6—10 Tage, je nach der Lufttemperatur und der Jahreszeit, in Anspruch. Um die Leistung zu vergrößern, werden hie und da auch wassergekühlte Krystallisiergefäße verwendet. Das Chlorat fällt dabei aber feinkörnig aus und läßt sich nicht so gut von der Mutterlauge befreien.

Dieselbe Mutterlauge wird so lange verwendet, bis die Verunreinigungen sich zu stark angereichert haben. Sie wird dann bei der Umsetzung und dem Ausfrieren ausgenutzt. Die Feinchloratkrystalle werden in einer Zentrifuge sorgsam gewaschen und dann getrocknet. Wenn es sich um Herstellung von krystallisiertem Kaliumchlorat für medizinische, analytische oder ähnliche Zwecke handelt, muß der Raffinationsprozeß sehr genau überwacht werden. Oft ist eine dritte Krystallisation notwendig.

Die größte Menge des Chlorats wird aber in Pulverform bei der Streichholzfabrikation und in der Feuerwerkerei verwendet. Es wird zu diesem Zwecke in einem Desintegrator fein gemahlen, gesiebt und dann in Holzkisten von je 100 *kg* mit Papierauskleidung verpackt.

Bei der Mahlung müssen selbstverständlich Schmieröl, Holz und andere organische Stoffe sorgfältigst ferngehalten werden. Da trotzdem mit einer Explosions-

gefahr immer zu rechnen ist, dürfen keine größeren Mengen Chlorat im Mahlraum aufbewahrt werden. Am zweckmäßigsten wird die Mahlanlage in ein kleines separates Gebäude verlegt, das mit großen Fenstern, lose befestigten Wellblechwänden oder ähnlichen Vorrichtungen versehen ist, so daß bei einer etwaigen Explosion möglichst kleiner Schaden verursacht wird. Die Feuersgefahr im allgemeinen ist in Chloratfabriken genau im Auge zu behalten. Holz muß in der Fabrik so viel wie möglich ferngehalten werden. Die Arbeiter dürfen in der Fabrik nicht dieselben Kleider wie zu Hause tragen. Mit Chlorat beschmutzte Gewebe flammen momentan auf. Sicherheitshalber sollen in den Krystallisier- und Mahlabteilungen mit Wasser gefüllte Wannen immer bereit stehen, in welche die Arbeiter bei Aufflammen der Kleider sofort tauchen können (sog. Sprunggruben).

Die calciumchloridhaltige Mutterlauge kann selten in die Flüße geleitet werden. Man ist daher oft gezwungen, sie in feste, verkaufbare Ware umzuwandeln. Dies geschieht am besten in einer rotierenden Trommel, in die an einem Ende die Calciumchloridlauge hineinfließt, während am anderen Ende flüssiges, wasserfreies Calciumchlorid oder schuppenartiges festes Salz abgenommen wird.

Die Kalisalzverluste in der Endlauge, durch Leckage, Verstauben u. s. w. betragen in modernen Fabriken 10—12%. Die Chlorverluste sind wegen unvermeidlicher Hypochloritzersetzung höher, etwa 20%. Bei einer Jahresleistung der Fabrik von 1000 *t* werden gebraucht:

700 *t* Chlorkalium, 98—99%	35 *t* Kohle zur Erwärmung der Gebäude, Krystallisierung und Trocknung
2000 *t* Kalk, 96—98%	
2100 *t* Chlor	80 *PS* und 8 Arbeiter pro Schicht.

Bei Gewinnung von Chlorcalcium kommen noch dazu: 635 *t* Kohle, 1 Arbeiter pro Schicht.

Bei dieser Berechnung ist eine Tiefkühlung der Mutterlauge vorausgesetzt. Findet sie nicht statt, so ist mit einem wesentlich höheren Verbrauch an Kaliumchlorid und Chlor zu rechnen.

Elektrolytische Chloratherstellung.

Geschichtliches. Schon 1808 soll BERZELIUS und 1816 STADION Chlorat bei der Alkalichloridelektrolyse bekommen haben, aber erst KOLBE stellte 1847 mit Sicherheit fest, daß Chlorat durch Elektrolyse von Kochsalz entstehen kann.

1851 nahm CH. WATT in Kensington ein sehr denkwürdiges und umfangreiches Patent (*E. P.* 13785) auf die „Zersetzung von Salz und anderen Substanzen und Trennung in ihre Komponenten mittels des elektrischen Stromes", das die Grundlagen einer großen Anzahl moderner elektrochemischer Verfahren enthält. Er beschreibt unter anderm die Herstellung von Chlor und Alkali in Diaphragmazellen, von Chlorat und Hypochlorit in offenen Zellen, von Alkali- und alkalischen Erdmetallen durch Schmelzelektrolyse und die Raffination von Metallen. WATTS geniale Ideen waren aber zu früh erschienen. Die geringe technische Durchbildung der Elektrizitätserzeugung, die Dynamomaschine war damals noch nicht erfunden, ließ diese Vorschläge in Vergessenheit geraten.

Als Gründer der elektrolytischen Chloratindustrie sind unbestritten die französischen Ingenieure GALL und MONTLAUR zu bezeichnen. Sie ließen sich (*F. P.* 179 413 [1886]) eine Zelle mit poröser Scheidewand patentieren, um die reduzierende Einwirkung des kathodischen Wasserstoffes zu verhindern, und ließen die alkalische Kathodenflüssigkeit durch außerhalb des Apparates befindliche Rohre nach dem Anodenraum hin zirkulieren. Das Verfahren wurde 1886—1891 in technischem Maßstabe in Villers-Saint-Sépulcre in der Schweiz ausprobiert, und wurde dann von der SOCIÉTÉ D'ÉLÉCTROCHIMIE in Vallorbe in der Schweiz (2800 *PS*) und in St. Michel de Maurienne in Savoyen (max. 4000 *PS*) ausgeübt, Anlagen, welche 1892 und 1896 fertiggestellt wurden. Die Stromausbeute der ursprünglichen Zellen war sehr schlecht, nach BRANDEIS 25% (Bericht d. V. internat. Kong. f. ang. Chemie, **1903**, Bd. **IV**, 461).

Sie wurden aber bald geändert; man schloß sich den Verfahren mit offenen Zellen an und führte später auch die Elektrolyse in schwachsaurer und chromathaltiger Lösung ein. Die neue Industrie wurde mit großem Erfolge entwickelt — die Produktion der beiden Fabriken wurde 1905 zu 3000—3500 *t* geschätzt —, so daß es in erster Linie das Verdienst dieser beiden Erfinder ist, die technische und ökonomische Durchführbarkeit der Chloratelektrolyse praktisch bewiesen zu haben (vgl. KERSHAW: Die elektr. Chloratindustrie; BRANDEIS, a. a. O.: L'Industrie Électrochimique **I**, 63 [1891]).

Wenn wir die Entwicklung in Frankreich verfolgen, so sind die *F. P.* 226 257 [1892] und 238 612 [1894] von P. CORBIN zu erwähnen, in denen eine offene Zelle mit bipolaren Platinelektroden beschrieben wurde, die von allen den sozusagen klassischen Chloratzellen am besten gewesen zu sein scheint. Das Verfahren wurde in der 1896 fertiggestellten Fabrik in Chedde, in der Haute-Savoie ausgeübt, wo nach Angabe 9000 *PS* durchschnittlich zu Verfügung standen und die Produktion die ansehnliche Höhe von 4000 *t* im Jahre 1900 erreichte. Was zu diesem Erfolge beitrug, war der Umstand, daß die Leiter der Fabrik es verstanden haben, die theoretischen Forschungen ihrer Zeit auszunutzen. Aus dem *F. P.* 30951 und *D. R. P.* 136 678 [1901] von LEDERLIN und *E. P.* 17320 [1901] von CORBIN geht hervor, daß sie wohl als die ersten die heute allgemein verwendete Methode der Elektrolyse in chromsaurer Lösung einführten, indem sie die chromathaltige Lösung stetig mit Salzsäure versetzten. Die Erfindung und Verwertung des Chloratsprengstoffes Cheddit kommt auch CORBIN & Co. zu, wodurch ein neues Absatzgebiet für Chlorat geschaffen wurde (vgl. KERSHAW, a. a. O.).

Wenden wir uns nun der Entwicklung in Schweden zu, so war dort OSCAR CARLSON ein ebenso erfolgreicher Bahnbrecher wie GALL und MONTLAUR in Frankreich. Er führte (in Unkenntnis der alten WATTschen Patente) offene Zellen ohne Diaphragma ein (*Schwed. P.* 3614 [1890]), arbeitete aber wie andere Erfinder (besonders F. OETTEL) anfangs mit einem alkalischen Elektrolyten. Der Gedanke, eine Chloratbildung durch elektrolytische Chlorentwicklung in saurer Lösung hervorzubringen, mußte ja damals als Unsinn erschienen sein. Nach vorbereitenden Laboratoriumsarbeiten errichtete die von CARLSON geleitete Gesellschaft, STOCKHOLMS SUPERFOSFATFABRIKS A. B., 1892 eine kleine Versuchsanlage in Gäddviken bei Stockholm, um 1894 eine größere Fabrik (8 Generatoren von je 1200 *Amp.* und 115 *V*) in Månsbo in Betrieb zu setzen. Man arbeitete dort bei einer Badtemperatur von 40 bis 50° mit Anoden aus Retortengraphit in einem Elektrolyten aus $NaCl$ mit Zusatz von $Ca(OH)_2$. Da KCl eine schlechtere Ausbeute gab, wurde $KClO_3$ durch Umsetzung des Natriumsalzes mit KCl hergestellt. 1896 wurde die Anlage erweitert, und es wurden Platinanoden eingeführt. 1897 wurde der Kalk durch Calciumchlorid ersetzt (*Schwed. P.* 11371 [1898]), wodurch man eigentlich zu saurem Elektrolyten übergegangen war. Das Ergebnis zeigte sich in einer Stromausbeute von 86% als Jahresdurchschnitt. Noch günstigere Resultate wurden aber nach der Entdeckung der Bedeutung eines Chromatzusatzes (IMHOFF, MÜLLER) erreicht, welcher von CARLSON mit Calciumchlorid kombiniert wurde (*Schwed. P.* 19715 [1903]). Schon 1895 fing man an, Perchlorate herzustellen. Die Gesamtproduktion an Chloraten und Perchloraten in Månsbo betrug etwa 2200 *t* pro Jahr, als die Gesellschaft 1917 eine zweite Anlage in Trollhättan für 1500 *t* in Betrieb setzte, die speziell zur Erzeugung von Ammoniumperchlorat für die Fabrikation von den von CARLSON erfundenen Perchloratsprengstoffen (Carlsonit) eingerichtet wurde (vgl. BIRGER CARLSON, Klason-Festskrift, Stockholm **1910**, 169). In Schweden wurde die Chloratherstellung auch von anderen verfolgt. So entstand 1898 die ALBY KLORATFABRIKS A. B., die 1903 vom Streichholzsyndikat erworben wurde. Diese Gesellschaft baute 1916 eine zweite Fabrik in Trollhättan, erwarb und erweiterte 1926 die Anlage in Månsbo. Sie kontrolliert nunmehr auch die Chloratfabriken in Imatra, Finnland, und in Radoscha, Polen. Die Leistungsfähigkeit der genannten Fabriken beträgt

1928 etwa 2000, 2000, 4000, 2000 bzw. 1000 *t*, insgesamt etwa 11 000 *t* Kaliumchlorat pro Jahr.

Auch in Canada wurden früh (1892) von FRANCHOT und GIBBS Versuche über Chloratherstellung gemacht und 1887 die NATIONAL ELECTROLYTIC CO., Niagara Falls, zu deren Verwertung gegründet. Nach dem ersten Patent, in dem sie die Verwendung von Kupferoxydkathoden, um die Reduktionsverluste zu ermäßigen, empfehlen, scheinen zunächst ihre Erfolge nicht allzu groß gewesen zu sein. Das zweite Patent von GIBBS (*A. P.* 665 426, 665 427; *E. P.* 393 [1901]) beschreibt aber eine verwendbare Zelle, obwohl die Konstruktion etwas kompliziert ist und keine Neuheiten von Bedeutung enthält (vgl. KERSHAW, a. a. O., *Elektrochem. Ztschr.*, Sept. **1902**).

Ende der Achtziger- und Anfang der Neunzigerjahre wurde von anderen Erfindern eine Mehrzahl von Patenten genommen, die aber nicht ausgeübt wurden oder jedenfalls sich nicht bewährten.

Von desto größerer Bedeutung sind die wissenschaftlichen Untersuchungen, die um die Wende des Jahrhunderts einen festen theoretischen Grund für die elektrolytische Chloratherstellung gelegt hatten. OETTEL veröffentlichte (*Ztschr. Elektrochem.* **1894**, 354 und **1895**, 474) Untersuchungen über Elektrolyse in neutraler und alkalischer Lösung und richtete die Aufmerksamkeit auf die Beobachtung von LUNGE und LANDOLT, daß Hypochlorit durch Erhitzung allein nicht quantitativ in Chlorat umgewandelt werden kann, sondern bestätigte, daß ein Überschuß an Chlor oder freier unterchloriger Säure für einen glatten Vorgang notwendig war. Er arbeitete auch eine einfache und geniale gasanalytische Methode aus, welche die in irgend einem Zeitpunkte herrschende Stromausbeute leicht zu bestimmen erlaubt.

Die in einer Zelle entwickelten Wasserstoff- und Sauerstoffmengen werden mit der Knallgasmenge eines in denselben Stromkreis eingeschalteten Coulometers verglichen. Hierdurch ist es möglich, nicht nur den Gesamtstromverlust zu berechnen, sondern auch zu ermitteln, wie er sich auf Reduktion bei der Kathode und Sauerstoffentwicklung an der Anode verteilt. Die Methode, die eine allgemeine Verwendbarkeit bei Oxydations- und Reduktionsprozessen hat, macht es möglich, den Verlauf der Elektrolyse zeitlich zu verfolgen und zu kontrollieren.

Die folgenreichste Entdeckung auf dem Gebiete der elektrolytischen Chloratherstellung waren: der reduktionsverhindernde Einfluß eines Chromatzusatzes von IMHOFF (*D. R. P.* 110 505 [1898]), dessen Wirkung von MÜLLER (*Ztschr. Elektrochem.* **5**, 469 [1899]) durch die Bildung einer Diaphragmaschicht an der Kathode erklärt wurde, und die schwache Ansäuerung der Lösung zur Erzeugung freier unterchloriger Säure, die eine Umwandlung des Hypochlorites in Chlorat ohne Stromverlust bewirkt, welche von FOERSTER und JORRE klargelegt wurde (*Journ. prakt. Chem.* **59**, 53 [1899]; *Ztschr. Elektrochem.* **6**, 11 [1899]). Aus den nächstfolgenden Jahren stammt eine große Anzahl von Abhandlungen, insbesondere von MÜLLER und FOERSTER, die zu einer sehr vollständigen Theorie der elektrolytischen Chloratherstellung führten. (Betreffs weiterer Abhandlungen siehe FOERSTER, Elektrochemie wässeriger Lösungen.)

Die neuen Entdeckungen wurden von CORBIN und LEDERLIN bestätigt (a. a. O.) und wohl auch von anderen Fabrikanten sofort ausgenutzt, was in einer Anwachsung der Produktion der Fabriken zum Ausdruck kam. Was das Verfahren von CARLSON, Calciumchlorid zuzusetzen, betrifft, so ist zu bemerken, daß es sowohl die Bildung einer Haut von Kalkhydrat an der Kathode als auch ein Freimachen von Säure bewirkt, obwohl die Aufklärung erst durch die Untersuchungen von MÜLLER und FOERSTER gebracht wurde.

Der letzte Fortschritt auf dem Chloratgebiet betrifft die Elektroden. Wegen des stetig steigenden Platinpreises wurde die Frage, ein anderes Anodenmaterial zu finden, immer brennender. HASSLINGER dürfte der erste gewesen sein, der in einer Anlage in Schwaz (welche später in den Besitz des *Vereins* überging) die Verwendung von Graphitelektroden einführte, wenn von den bald aufgegebenen Versuchen CARLSONS mit Retortengraphit abgesehen wird. Der Erfolg soll anfangs nicht gut gewesen

sein, hauptsächlich weil die Elektrolyse bei zu hoher Temperatur durchgeführt wurde; doch gelang es später, die Schwierigkeiten zu überwinden, und so wird gegenwärtig unter anderm in Schwaz, Zirl und Aussig vielfach mit Graphitanoden, die örtlich auch bipolar geschaltet werden, gearbeitet (vgl. BILLITER. Die technische Chloralkali-Elektrolyse, Verlag von Th. Steinkopff, 1924).

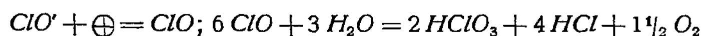
Am besten haben sich aber die billigen und sehr haltbaren Magnetitelektroden bewährt. Ihre Erfindung (1896) geht auf H. BLACKMAN zurück. Erst nachdem sie von *Griesheim* übernommen und weiter ausgebildet wurden, gelang es etwa 10 Jahre später, verwendbare Elektroden herzustellen, die aber nicht oder wenigstens nur ausnahmsweise an andere Chloratfabriken verkauft, sondern hauptsächlich den eigenen oder verwandten Werken vorbehalten wurden. Später ist die Fabrikation dieser Elektroden auch anderen gelungen. So wurden Magnetitelektroden, nach einem Verfahren von W. PALMAER erzeugt, in den Chloratfabriken des schwedischen Streichholzsyndikates von 1923 an eingeführt (vgl. H. WICHT, Über Eisenoxydelektroden, Verlag von E. Ebering, Berlin [1914]; P. ASKENASY, Einführung in die technische Elektrochemie, Band II, Vieweg & Sohn, Braunschweig [1916]).

Theoretisches. Bei der Elektrolyse einer Alkalichloridlösung entstehen primär an der Kathode Wasserstoff und Alkalihydroxyd und an der Anode Chlor. Durch rein chemische Umsetzung zwischen den Produkten entsteht Hypochlorit, das bei Anwesenheit freier unterchloriger Säure zu Chlorat werden kann, wie vorher eingehend beschrieben worden ist. Von der reduzierenden Einwirkung des Wasserstoffes, die ganz verhindert werden kann, wird bis auf weiteres abgesehen, indem zunächst das Verhalten der neugebildeten Produkte zur elektrolytischen Einwirkung des Stromes untersucht werden soll.

Am einfachsten liegen die Verhältnisse beim Chlorat. Das Entladungspotential der Chlorationen liegt so viel höher als das der Chlorionen, daß eine Teilnahme des Chlorats an der Elektrolyse nur zu befürchten ist, wenn die Chloridkonzentration unter 5% sinkt, was bei der praktischen Chloratherstellung nie vorkommt. Es ist also nicht nötig, das Chlorat aus der Lösung vollständig zu entfernen, bevor sie den Zellen wieder zugeführt wird, eine Tatsache von großer praktischer Bedeutung.

Das Entladungspotential der OH'-Ionen hat freilich einen niedrigeren Wert als das der Cl'-Ionen; infolge der hohen Überspannung des Sauerstoffs an den betreffenden Elektrodenmaterialien und der geringfügigen OH'-Konzentration in neutraler oder saurer Lösung kommen aber fast gar keine Hydroxylionen in solchen Lösungen zur Entladung. Bei der viel größeren OH'-Konzentration in alkalischen Lösungen kann aber eine Entladung der OH'-Ionen unter Sauerstoffentwicklung neben der Cl'-Ionen-Entladung einsetzen.

Was die Hypochloritionen betrifft, so ist von FOERSTER festgestellt worden, daß ihr Abscheidungspotential mehrere Zehntelvolt kleiner als das der Chlorionen ist (*Ztschr. Elektrochem.* 8, 634 [1902]), so daß bei der Alkalichloridelektrolyse in Zellen ohne Diaphragma immer mit einer elektrolytischen Zersetzung des gebildeten Hypochlorits zu rechnen ist. Der Vorgang bei der OCl'-Entladung ist verschiedenartig gedeutet worden. Aus den Ergebnissen von der Elektrolyse einer reinen $NaOCl$-Lösung sowie einer $HOCl$-Lösung schlossen FOERSTER und MÜLLER, daß sie in der Regel den Formeln:



$$ClO' + \oplus = ClO;\ 6\,ClO + 3\,H_2O = 2\,HClO_3 + 4\,HCl + 1^1/_2\,O_2$$

entspricht, d. h. die ClO'-Ionen kommen an der Anode zu Entladung und zersetzen im entladenen Zustande Wasser unter Sauerstoffentwicklung, wobei sie zugleich in ein stabileres System (Chlorat und Chlorid) übergehen. Der entwickelte Sauerstoff entspricht offenbar einem Stromverlust, dessen Betrag sich leicht zu $33^1/_3\%$ berechnen läßt. Zur Bildung von 12 Äquivalenten aktiven Sauerstoffes ($= 2\,HClO_3$) haben wir nämlich 18 Faraday ($12\oplus$ zur Bildung $+ 6\oplus$ zur Entladung

von 6 *ClO*) gebraucht, d. h. die Stromausbeute an aktivem Sauerstoff beträgt $\frac{12}{18}$ oder 66,7%.

Wenn wir das oben Angeführte zusammenfassen, so entstehen bei der Alkalichloridelektrolyse primär Chlor und Alkalihydroxyd, die durch chemische Umsetzung Hypochlorit geben, das dann durch Elektrolyse in Chlorat umgewandelt wird. Daneben kann auch eine Oxydation von Hypochlorit zu Chlorat durch freie unterchlorige Säure als eine zeitlich verlaufende Reaktion einsetzen, aber nur in saurer Lösung. Der erste Vorgang wird elektrochemische Chloratbildung genannt und ist mit einem Sauerstoffverlust verbunden, der zweite wird chemische Chloratbildung genannt und ist von keinem Verlust an aktivem Sauerstoff begleitet.

In jedem Falle bildet das Chlorat das Endprodukt der Elektrolyse, bis das Chlorid verbraucht worden ist; dann erst wird eine Elektrolyse des Chlorats einsetzen. Wenn die Reduktion an der Kathode verhindert wird, entstehen Stromverluste in neutraler und schwachsaurer Lösung nur durch Entladung von *ClO'*-Ionen, was durch die ziemlich genaue Proportionalität zwischen dem Hypochloritgehalt und der Sauerstoffentwicklung bestätigt wird (vgl. das Kurvenbild, Abb. 84). In alkalischer Lösung kommt eine Sauerstoffentwicklung bzw. ein Stromverlust durch Entladung von *OH'*-Ionen dazu. Da das Hypochlorit nur ein Zwischenprodukt ist, stellt sich bald ein Gleichgewichtszustand mit konstantem Hypochloritgehalt ein, wenn ebensoviel Hyperchlorit pro Zeiteinheit zu Chlorat oxydiert wie neugebildet wird.

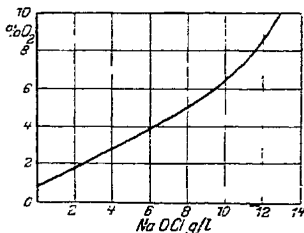


Abb. 84. Kurvenbild nach Knibbs. Sauerstoffentwicklung von *NaCl*-Lösungen bei steigendem *NaOCl*-Gehalt.

Die Elektrolyse in neutraler Lösung wird im stationären Zustande durch einen hohen Hypochloritgehalt, durch nur elektrochemische Chloratbildung und eine Stromausbeute von etwa 66,7% gekennzeichnet.

In alkalischer Lösung kommt gleichfalls nur elektrochemische Chloratbildung vor. Der Hypochloritgehalt fällt bei steigender Alkalität bis zu einem sehr kleinen Wert. Dies wird dadurch erklärt, daß die Lösung schon in der unmittelbaren Anodennähe alkalisch ist, so daß das dort gebildete Hypochlorit sofort entladen wird. Wegen des geringen Hypochloritgehaltes sind die Reduktionsverluste auch bei Abwesenheit diaphragmabildender Zusätze gering. Wenn man sich mit einer Stromausbeute von etwa 60% begnügt, wie im Anfang der elektrolytischen Chloratindustrie, ist die Arbeit in schwach alkalischer Lösung am einfachsten. Bei steigender Alkalität steigt die Sauerstoffentwicklung durch *OH'*-Entladung und fällt die Stromausbeute unter den Höchstwert, 66,7%.

In schwach saurer Lösung setzt, neben der unvermeidlichen elektrochemischen Chloratbildung, auch die rein chemische durch freie unterchlorige Säure ein. Da es möglich ist, die letzte vorwalten zu lassen, kann man sich unter günstigen Bedingungen, die später eingehend beschrieben werden, einer Stromausbeute von 100% nähern.

In stark saurer Lösung schließlich ist die *OH'*-Konzentration so niedrig, daß die Hypochloritbildung und deshalb auch die Chloratbildung ausbleibt und eine Chlorgasentwicklung den einzigen Anodenvorgang bildet.

Wir werden nun sehen, wie obige Forderung, daß keine kathodische Reduktion der Sauerstoffverbindungen eintritt, erreicht werden kann, und wie verschiedene Zusätze die Elektrolyse beeinflussen. Das Hypochlorit wird an und für sich sehr leicht, das Chlorat gar nicht, außer an Eisenkathoden, vom kathodischen Wasserstoff reduziert. Wenn aber eine geringe Menge Chromat dem Elektrolyten zugesetzt wird, hört die Reduktion praktisch vollständig auf. Die Wirkung wird durch die Bildung eines dünnen Diaphragmas aus chromsaurem Chromoxyd an der Kathode

erklärt (E. MÜLLER, *Ztschr. Elektrochem.* 5, 469 [1899]; 7, 398 [1900]; 8, 909 [1902]), wodurch die direkte Berührung des Elektrolyten mit der Kathode verhindert wird. Diese Deutung wird dadurch gestützt, daß die Wirkung des Chromates nicht in stark saurer Lösung und geschwächt in stark alkalischer erscheint, also stets dann, wenn Chromoxyd im Elektrolyten löslich ist. Sie ist ferner abhängig vom Elektrodenmaterial und tritt z. B. an Zink- und Bleikathoden nur schwach und an Quecksilber gar nicht hervor. — Calcium- und Magnesiumhydroxyd haben eine ähnliche, wenn auch nicht immer (wegen des schlechteren Haftens) so vollständige reduktionsverhindernde Wirkung wie Chromat (vgl. Patent von CARLSON, a. a. O.); sie kann schon durch Verunreinigungen des Salzes oder Herauslösen von Kalk oder Magnesia aus den verwendeten Zementgefäßen hervorgebracht werden (PRAUSNITZ, *Ztschr. Elektrochem.* 18, 1054 [1912]). Der Chromatzusatz kann auch durch eine Mattverchromung der Eisenkathoden ersetzt werden, deren Haltbarkeit in warmer Lösung aber doch unbefriedigend zu sein scheint (GRUBE und BURKHARDT, *Ztschr. Elektrochem.* 30, 67 [1924]). Wenn auch die reduktionsverhindernde und aciditätsregulierende (s. unten) Wirkung des Chromates anderweitig erreicht werden kann, würde eine Ersparnis des Chromatzusatzes sich doch durch eine größere Anfressung der Apparatur bald rächen. Das Chromat hat nämlich eine nicht zu vernachlässigende passivierende Wirkung auf Eisen.

Wie vorher erwähnt, bewirken Schwermetalle, wie Eisen, Mangan und besonders Kobalt und Nickel, eine katalytische Zersetzung des Hypochlorits unter Sauerstoffentwicklung. Dazu kommt unter Umständen ein Stromverlust durch abwechselnde Oxydation an der Anode zu höherer Valenz und Reduktion an der Kathode zu niedrigerer.

Die Ergebnisse bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen mit verschiedenen Zusätzen werden durch die folgende Versuchsreihe sehr gut erläutert (BIRGER CARLSON, KLASON-Festskrift, 169 [1910]). Die Versuche wurden unter Verwendung einer Platinanode und einer Kupferkathode in einem 500 *cm*³ Elektrolyt fassenden Glasgefäß ausgeführt. Stromstärke 7 *Amp.*, Temperatur etwa 70⁰. Die Zahlen beziehen sich auf die Verhältnisse nach eingetretenem Gleichgewicht.

Elektrolyt, *g* in *l*	Stromausbeute	Sauerstoffverlust	Reduktionsverlust	*KOCl* bzw. *NaOCl*, *g* in *l*	Volt	Bemerkungen
	in Prozenten					
						Neutrale Lösung:
300 *g* KCl	45	20	35	8	4,1	Ohne Zusatz
300 *g* KCl, 2 *g* K_2CrO_4	64	36	0–1	14	4,5	Chromatzusatz
300 *g* KCl, 2 *g* $FeCl_3$	20	24	56	6,7	4,0	Schwermetallzusatz
300 *g* „ 2 *g* $CoCl_3$	etwa 0	60–100	5–10	1,4	3,9	Schwermetallzusatz
						Alkalische Lösung:
300 *g* $NaCl$, 4 *g* $NaOH$	40	25	35	9,6	4,3	Schwachalkalisch
300 *g* „ 12 *g* „	59	39	2	0,5	4,6	Alkalitätsoptimum
300 *g* „ 40 *g* „	36	62	2	0,5	4,0	Stark alkalisch
300 *g* $NaCl$, 8 *g* CaO	60	27	13	15,2	5,1	Kalkdiaphragma schlecht festsitzend
300 *g* KCl, 8 *g* CaO	47	26	27	14,4	5,3	Kalkdiaphragma schlecht festsitzend
						Schwach saure Lösung:
250 *g* KCl, 2 *g* HCl	(28)[1]	7	(65)	(4)	4,3	Kein Diaphragma
300 *g* KCl, 4 *g* $CaCl_2$	90	8	2	4	4,6	Kalkdiaphragma, festsitzend
250 *g* „ 2 *g* $MgCl_2$	41	10	49	6,4	4,2	Magnesiadiaphragma, schleimig
300 *g* KCl, 2 *g* $K_2Cr_2O_7$, 1 *g* HCl	87	11,5	1,5	9,6	4,6	Chromoxyddiaphragma
300 *g* „ 4 *g* K_2CrO_4, 4 *g* $CaCl_2$	90	10	0–0,5	10	4,4	Chromoxyddiaphragma
300 *g* „ 4 *g* $K_2Cr_2O_7$, 4 *g* $CaCl_2$	93	7	0–1	7,4	4,4	Chromoxyddiaphragma
300 *g* „ 2 *g* K_2CrO_4, 4 *g* $MgCl_2$	85	13	2	9,2	4,6	Chromoxyddiaphragma

[1] Gleichgewicht nach 8ʰ noch nicht erreicht; Stromausbeute sinkend, Reduktionsverlust steigend.

Die Überlegenheit der Arbeit in schwach sauren, chromathaltigen Lösungen geht aus der Tabelle deutlich hervor. Sie werden nunmehr wohl immer in der Praxis verwendet. Was die Arbeit mit saurem Elektrolyten betrifft, so ist folgendes zu bemerken. Die besten Ergebnisse werden erreicht, wenn immer etwa $^1/_3$ der unterchlorigen Säure sich in freier Form befindet, was aber dadurch erschwert wird, daß die Acidität während der Elektrolyse infolge von Chlorentwicklung und Verflüchtigung unterchloriger Säure stetig etwas abnimmt und ein Überschuß an freier Salzsäure von Anfang an nur eine vergrößerte Chlorentwicklung verursachen würde. Eine Nachsäuerung während der Elektrolyse kommt wohl in einigen Fabriken vor, ist aber unbequem. Eine zu hohe Acidität der Lösung nach der Elektrolyse ist auch unangenehm, weil sie einen stärkeren Angriff der Rohrleitungen, Pumpen u. s. w. verursachen würde. Ganz automatisch wird aber die sehr wichtige Regulierung der Acidität durch die Zusätze verursacht, deren Wirkung in dieser Beziehung gar nicht zu unterschätzen ist. Bei Anwesenheit von Calciumchlorid wird durch Ausfällen von Kalkhydrat Salzsäure nachgeliefert, während bei zu hohem Salzsäuregehalt und bei Ausschaltungen des Stromes Kalk wieder aufgelöst wird. In ähnlicher Weise wirkt auch der Übergang des Bichromats zu Chromat und umgekehrt regulierend. Bei Verwendung von Graphitanoden wirkt die für die Lebensdauer der Elektroden so schädliche Kohlensäurebildung sehr günstig für die Erhaltung einer schwachen Acidität, die genügt, um unterchlorige Säure frei zu machen. Bei Verwendung neuer Elektroden, insbesondere wenn sie mit Leinöl od. dgl. imprägniert sind, ist darauf zu achten, daß durch Chlorierung wasserstoffhaltiger organischer Stoffe sogar eine unerwünscht große Menge Salzsäure gebildet werden kann.

Um eine höchstmögliche Stromausbeute beim Arbeiten mit saurem Elektrolyten zu erreichen, soll die rein chemische Chloratbildung, wie nochmals erwähnt, weitmöglichst überwiegen. Nach der Gleichung

$$\frac{-d\,(OCl')}{dt} = K\,[HOCl]^2\,[OCl']$$

wirken hohe Acidität und hohe Temperatur in erster Linie günstig in dieser Beziehung, denn K steigt mit der Temperatur, wie wir gesehen haben. Eine zu hohe Acidität ist aber nach obigen Ausführungen unerwünscht, und die Temperatur kann aus mehreren Gründen — vergrößerter Elektrodenangriff und stärkere Verdampfung, kostspielige Erwärmung durch Strom oder Dampf — nicht ökonomisch nach Belieben gesteigert werden. In der Vergrößerung des Elektrolytvolumens der Zelle haben wir aber ein sehr billiges und einfaches Mittel, die pro Zeiteinheit in der Zelle umgewandelte Hypochloritmenge bei mäßiger Temperatur und Acidität zu steigern. Die chemische Chloratbildung ist nämlich kein Elektrodenvorgang, sondern setzt in allen Teilen des Elektrolyten, wo freie unterchlorige Säure vorhanden ist, ein. Die Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{-d\,(OCl')}{dt}$$

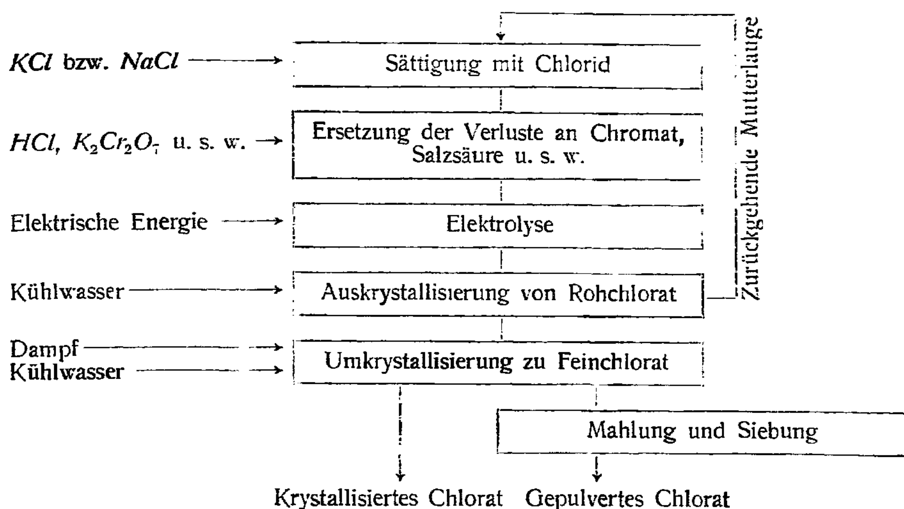
bezeichnet den Abfall der OCl'-Konzentration (Anzahl der pro Zeiteinheit umgewandelten *Mol.* Hypochlorit pro 1 cm^3 und Minute). Die Gesamtmenge Hypochlorit, die in der Zelle pro Minute in Chlorat umgewandelt wird, ist somit nicht nur von der Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auch vom Elektrolytvolumen abhängig. So erreichten MÜLLER und KOPPE (*Ztschr. Elektrochem.* **17**, 421 [1911]) bei 10° eine Stromausbeute von 93%, die bei Verminderung des Elektrolytvolumens von 360 auf 60 cm^3 auf 87% fiel.

Es bleibt noch übrig, den Faktor (OCl') in der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung zu besprechen. Im Gegensatz zu den anderen Faktoren, Elektrolytvolumen, Temperatur und Acidität, ist er keine unabhängige Variable, sondern vielmehr von den genannten Faktoren abhängig. Je nach deren Größe stellt sich, wie zuvor erwähnt, eine Gleichgewichtskonzentration des Hypochlorites von selbst ein, die wir nicht durch andere Mittel beeinflussen können. Es ist aber zu bemerken, daß die Strom-

verluste, die in schwach saurer Lösung nur der Entladung der *OCl'*-Ionen zuzuschreiben sind, nicht direkt von der Durchschnittskonzentration (*OCl'*), sondern in erster Linie von der Hypochloritionenkonzentration dicht an der Anode bestimmt werden. Die Bildung einer Diffusionsschicht mit größtmöglichem Abfall der Hypochloritkonzentration gegen die Anode wirkt den Stromverlusten entgegen; etwas werden sie auch eingeschränkt durch die Wahl einer hohen Stromdichte im Lösungsquerschnitt zwischen den Elektroden. Die einzelnen Teile, Stäbe, Platten, Drähte u. s. w., einer Elektrode, die in gleicher Fläche liegen, sollen deshalb so dicht nebeneinander wie möglich angeordnet sein. Eine Platinblechanode gibt z. B. eine etwas höhere Stromausbeute als eine solche aus Drahtnetz. Dagegen hat es sich gezeigt, daß die Stromdichte am Elektrodenmaterial selbst von weniger großem Einfluß ist, wenn man sich wie gewöhnlich über 2 $Amp./dm^2$ hält. Der stärkere Konzentrationsabfall gegen die Anode bei höherer Stromdichte wird nämlich durch eine vergrößerte *OCl'*-Entladung in der Regel kompensiert. Die Forderung eines großen Elektrolytvolumens läßt sich offenbar mit einer hohen Stromdichte im Lösungsquerschnitt gut vereinigen. Die gegensätzlichen Angaben in der Literatur über den Einfluß der Stromdichte bei der Chloratelektrolyse sind oft darauf zurückzuführen, daß die Stromdichte in der Lösung und an den Elektroden sowie die Stromkonzentration nicht streng genug voneinander getrennt werden. Es ist auch zu bemerken, daß die kathodische Stromdichte nur dann ohne Einfluß ist, wenn die Reduktionsverluste durch zweckmäßige Zusätze aufgehoben worden sind. — Nach KNIBBS läßt sich ein mathematischer Ausdruck der Stromausbeute als Funktion der Temperatur, der Acidität und des Elektrolytvolumens bei einer gegebenen Elektrode ableiten (a. a. O.).

Was die verschiedenen Anodenmaterialien betrifft, so geben Platinanoden die beste Stromausbeute. Nach GRUBE und PFUNDER (*Ztschr. Elektrochem.* **29**, 150 [1923]) soll die Entladung der *OH'*-Ionen und die katalytische Zersetzung des Hypochlorites bei Verwendung von Magnetitelektroden erleichtert werden. Das erstere kommt wohl doch fast nicht in saurer Lösung vor, und das letztere ist bei Verwendung guter Elektroden sehr beschränkt. In der Praxis läßt sich in der Tat eine fast ebenso gute Ausbeute mit Magnetit- wie mit Platinanoden erreichen. Die kleine Verschlechterung ist vielleicht der geringeren Stromdichte, 1—3 $Amp./dm^2$, eine Folge der schlechteren Leitfähigkeit des Magnetits, zuzuschreiben. So erreichten auch GRUBE und PFUNDER in chromathaltiger schwachsaurer Lösung bei 65° und $D_A = 1\ Amp./dm^2$ eine ganz befriedigende Stromausbeute von 90—92% bei einer Zellenspannung von 3,6 *V*. Auch an Graphitelektroden ist eine kleine Verschlechterung der Stromausbeute gegenüber derjenigen an Platinanoden zu finden, die der Porosität der Elektroden zuzuschreiben ist. In den Poren entsteht nämlich eine Verarmung an *Cl'*-Ionen, wodurch die Entladung der *OCl'*- und *OH'*-Ionen einen verhältnismäßig größeren Betrag annimmt. Der auf die Poren entfallende Teil des Stromes wird bei steigender Stromdichte erst vermindert, dann wieder vergrößert. Die Stromdichte hat also einen Optimumwert, der je nach dem Porenvolumen bei 3 bis 5 $Amp./dm^2$ zu liegen scheint. Eine Imprägnierung der Graphitelektroden mit Leinöl zur Verminderung der Porosität hat sich insbesondere hinsichtlich der Haltbarkeit der Elektroden gut bewährt. — Die Wirkung der Kohlensäureentwicklung an Graphitanoden ist schon besprochen worden.

Technisches. Daß die Chlorate bei genügendem Chloridgehalt keinen Anteil an der Elektrolyse nehmen und ihre Löslichkeit bei steigender Temperatur sich stark erhöht, erleichtert sehr ihre elektrolytische Herstellung. Ohne Verwendung künstlicher Kälte oder Eindampfung ist es somit möglich, die während der Elektrolyse an Chlorat angereicherte Lösung nach Auskrystallisieren des größten Teiles des Chlorates durch Wasserkühlung und Nachsättigung mit Chlorid wieder den Zellen zuzuführen. Der Vorgang wird durch das nebenstehende Schema veranschaulicht:



Die Reinheit des Elektrolyten spielt bei der Chloratherstellung eine viel kleinere Rolle als bei der Herstellung von Alkali und Chlor. Die einzige Verunreinigung, die von Zeit zu Zeit durch Bariumchlorid entfernt werden soll, ist das Sulfat, das sich andernfalls allmählich anreichern würde. Kalk und Magnesia haben sogar einen günstigen Einfluß. Bei zu großem Gehalt kann aber ihre Ausscheidung auf der Kathode eine unerwünschte Spannungssteigerung verursachen. Bei der Kaliumchloratherstellung kann ohne Bedenken bis $^{2}/_{3}$ der Chloridmenge im Elektrolyten aus Kochsalz bestehen. Eine Sättigung mit Kaliumchlorid, sowohl vor wie nach der Krystallisation, ist aber in diesem Falle zu empfehlen. Der Kochsalzgehalt führt die Vorteile mit sich, daß weniger Kapital im Elektrolytvorrat gebunden wird, daß die Kosten bei etwaiger Leckage etwas beschränkt werden, daß von Zeit zu Zeit billigeres 80%iges Kaliumchlorid verwendet werden kann, daß das Leitvermögen des Elektrolyten etwas gesteigert wird und daß es wegen der größeren Löslichkeit des Natriumchlorates möglich ist, eine größere Chloratanreicherung bei der Elektrolyse zu erreichen, was das Ausbringen bei der Krystallisation erhöht.

Zurzeit wird die Elektrolyse immer in chromathaltiger, schwach saurer Lösung durchgeführt. Der Chromatgehalt wird gewöhnlich bei etwa 2 *g* $K_2Cr_2O_7$ pro 1 *l* gehalten. Wie im theoretischen Teil erwähnt wurde, ist ein Gehalt von etwa 4 *g* $CaCl_2$ neben dem Chromat zu empfehlen, er wird aber nicht allgemein verwendet. Wegen der Chlorverluste während der Elektrolyse muß Salzsäure dem Elektrolyten kontinuierlich zugeführt werden. Die Salzsäure wird zweckmäßig mit Wasser verdünnt und mit Bariumchlorid zur Ausfällung der Schwefelsäure versetzt. Um Cl_2- oder Cl_2O_4-Entwicklung zu vermeiden, muß die Säure sehr vorsichtig zugemischt werden. Am besten geschieht dies kontinuierlich in der Salzlösungsrohrleitung vor den Zellen. Die sehr wichtige Regulierung der Acidität ist früher besprochen. Auf eine Nachsäuerung während der Elektrolyse wird gewöhnlich verzichtet. Sie läßt sich ja doch in der eben beschriebenen Weise im Verbindungsrohr zwischen zwei Zellen in dem Falle leicht durchführen, wenn die Lösung durch mehrere Zellen in Serie fließt.

Die den Zellen zufließende Lösung ist von den Cr_2O_7''-Ionen rot gefärbt. In den Zellen gehen sie unter Freimachung von unterchloriger Säure in CrO_4''-Ionen über, welche die abfließende Lösung gelb färben. Wenn man die Lösung einige Stunden stehen läßt, kehrt die rote Bichromatfarbe wieder. Dies bedeutet, daß die zeitlich verlaufende Oxydation des Hypochlorites durch freie unterchlorige Säure zu Chlorat nach der Elektrolyse sich fortgesetzt hat. Bei der Farbenänderung ist die freie unterchlorige Säure beinahe verbraucht worden und die Reaktion beendet. Ein Stehenlassen der warmen Lösung vor dem Ausfällen des Chlorats ist besonders

bei einem hohen Hypochloritgehalt zu empfehlen, da der Hypochloritsauerstoff dabei in seiner Konzentration zurückgeht und damit auch die Angriffswirkung der Lösung auf die Gefäßmaterialien, welche bei hohem Hypochloritgehalt erheblich werden kann.

Die warme, freie unterchlorige Säure enthaltende Lösung aus den Zellen muß in Blei- oder Steinzeugrohren befördert und in blei- oder steinzeugbekleideten Behältern aufbewahrt werden. Obwohl die Lösung nach vollendeter Umsetzung und Kühlung viel weniger anfressend wirkt, ist es zu empfehlen, den Elektrolyten nur mit Blei oder säurefestem Steinzeug in Berührung treten zu lassen. Wegen der katalytisch zersetzenden Einwirkung des Eisenoxyds ist es besonders wichtig, daß kein Eisenschlamm dem Elektrolyten zugeführt wird. Doch kommen hie und da sowohl eiserne Kühlrohre wie Betonbehälter in Chloratfabriken vor. Die letztgenannten werden zweckmäßig innen durch einen Asphaltanstrich od. dgl. geschützt. Besser noch ist eine Auskleidung mit geeigneten Kacheln.

Die Elektrolyse wird entweder so betrieben, daß der Elektrolyt in den Zellen in bestimmten Zeitabschnitten auf einmal erneuert wird, oder daß er kontinuierlich die Zellen durchströmt. Das erstgenannte Verfahren hat den Vorteil einer größeren Anreicherung an Chlorat, wodurch eine Kühlanlage kleiner bemessen werden kann. Die kontinuierliche Durchströmung ist aber bequemer und erleichtert die sehr wichtige Regulierung der Acidität. Man läßt dabei die Lösung gewöhnlich mehrere Zellen nacheinander durchströmen.

Die Zellenkästen werden im allgemeinen aus Eisen, vorzugsweise Gußeisen, hie und da aus Zement oder verbleitem Eisenblech ausgeführt. Ein Eisenkasten wird sehr wenig angefressen, wenn er kathodisch angeschlossen ist.

Als Kathodenmaterial kommen fast nur Eisen und Kupfer zur Verwendung. Wegen seiner Billigkeit, Festigkeit und niedrigen Überspannung gegenüber Wasserstoff ist Eisen vorzuziehen. Auch in stromlosem Zustande werden die Eisenkathoden dank der Schutzhaut aus Chromoxyd und Kalk sehr wenig angegriffen. Es ist zu bemerken, daß sie besser an Drahtnetz als an Blech haftet. Eine Zellenkonstruktion mit bipolaren Graphitelektroden läßt sich durchführen, hat sich aber nicht bewährt. Bei dieser Schaltungsweise wird jede Zelle für eine niedrige Stromstärke und hohe Spannung ausgeführt. Die Zellen müssen deshalb parallel, statt in Serie, geschaltet werden, was viel unbequemer ist.

Wegen des riesig gestiegenen Platinpreises kommen gegenwärtig nur Graphit und Magnetit als Anodenmaterial in Frage. Die Haltbarkeit der Graphitanoden hängt in erster Linie von der Stromausbeute und der Temperatur ab. Wenn die Elektrolyse bei hoher Stromausbeute, einer Temperatur von 40—55° und einer Stromdichte von 3—5 *Amp./dm*^{2} durchgeführt wird, können imprägnierte Elektroden bis ein Jahr oder etwas länger halten. Nichtimprägnierte Graphitanoden können aber bei nicht sachgemäßer Arbeit schon in 2—3 Monaten zerfressen werden. Eine Imprägnierung mit Leinöl od. dgl. zur Verminderung des Porenvolumens ist in diesem Falle von größerer Bedeutung als bei der Alkali-Chlor-Herstellung. Die Magnetitelektroden haben sich jedoch am besten bewährt. Ihre Lebensdauer ist 2—3 Jahre. Wegen der geringen Leitfähigkeit des Magnetits werden sie nur mit 2—3 *Amp./dm*^{2} belastet.

Der Bau einer Chloratzelle ist einfach. Sie besteht in der Hauptsache aus einem offenen Kasten mit eingehängten Elektroden. Die theoretischen Forderungen einer großen Stromdichte im Lösungsquerschnitt zwischen den Elektroden, großen Elektrolytvolumens und hoher Temperatur sind bei der Konstruktion zu berücksichtigen. Zur Erzielung einer hohen Stromdichte in der Lösung sollen die einzelnen Anodenstäbe oder -platten, die sich in derselben Ebene befinden, so nahe wie möglich aneinandergereiht werden. Die Anoden sollen zweckmäßig zweiseitig belastet werden. Um die Zellenspannung zu erniedrigen, soll der Abstand zwischen Anode und Kathode möglichst gering sein, praktisch aber nicht unter 15 *mm*. Kurzschlüsse, besonders durch herabfallende Elektrodenstücke, müssen verhindert werden. Ein großes Elektrolytvolumen ist in erster Linie über oder zwischen den Elektroden-

paaren vorzusehen, wo die Lösung durch die Gasentwicklung durchgerührt wird. Eine hohe Flüssigkeitsschicht wird auch die Chlorverluste vermindern. Die Erwärmung wird nur vom Strom (JOULE-Wärme) bewirkt. Die Temperatur wird von Stromdichte, Elektrodenabstand, Leitfähigkeit der Lösung, Elektrolytvolumen und Durchflußgeschwindigkeit der Lösung bestimmt. Eine Wärmeisolierung der Zelle spielt fast keine Rolle. Dagegen ist ein Schließen der Zelle mit einem Deckel auch wegen der mit dem Wasserstoff mitgerissenen Tröpfchen zu empfehlen. In Zellen mit Platin- oder Magnetitelektroden wird die Temperatur bei 60—80° und mit Graphitanoden zur Verzögerung des Anodenangriffes zweckmäßig bei nur 40—55° gehalten.

Die Zellenspannung ist in erster Linie vom Elektrodenmaterial, Elektrodenabstand, Stromdichte und Temperatur abhängig. Bei Magnetit- und Graphitanoden kommt man mit einer Spannung von 6,3 *V* aus, bei Platinanoden, die viel höher belastet werden, ist die Spannung 4,5—5,5 *V*. Die Stromausbeute verschiedener Fabriken schwankt zwischen 75—95%. Unter Zugrundelegung einer Spannung von 3,6 *V* und einer Stromausbeute von 90% ist ein Energieverbrauch von 5,25 *kWh* pro 1 *kg* $KClO_3$ praktisch erreichbar, obwohl ein solcher von 6 *kWh* schon als ziemlich günstig anzusehen ist.

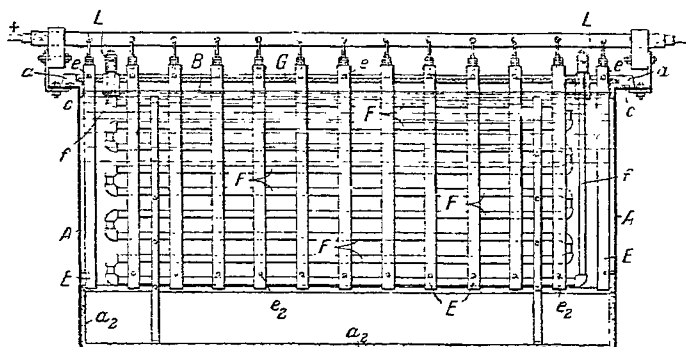


Abb. 85.
Chloratzelle von J. T. BARKER & THE UNITED ALKALI CO.

Betreffs älterer Zellenkonstruktionen, die nur historisches Interesse haben, wird auf die Arbeit von KERSHAW verwiesen (a. a. O.). Unter diesen entsprechen nur diejenigen von LEDERLIN und CORBIN einigermaßen den Forderungen der modernen Theorie, obwohl die bipolare Verwendung der Platinelektroden heute zu kostspielig wäre. An Abbildungen und Beschreibungen moderner Zellen sowie an neueren Angaben betreffs der Chloratindustrie überhaupt ist die Literatur sehr arm.

Abb. 85 zeigt eine Zelle nach dem *E. P.* 173028 [1920] von J. T. BARKER und THE UNITED ALKALI CO.

Der Kasten ist aus Eisen, oben und unten mit Zement (*a* bzw. a_2) geschützt. Die runden Graphitanoden hängen auf Hartgummistäbchen *e* vom Asbestzementdeckel *G* herab. Sie sind symmetrisch längs der vier Seiten des Kastens angebracht. Zur Verhinderung von Kurzschlüssen sind Glasstäbchen e_2 unten in die Anoden durchgesteckt. Die innere Kühlschlange *F* soll die Temperatur bei 35—40° halten. Diese und die ungeschützten Teile des Kastens *A* bilden die Kathode. Bei einer Größe von 8′ × 4′ × 8″ soll die Zelle mit 1500 *Amp.* belastet werden können. — An der Konstruktion kann man folgendes aussetzen. Das Schutzdiaphragma wird wohl schlecht an den ebenen Flächen haften. Das Risiko eines Kurzschlusses beim Herabfallen eines Graphitstabs ist groß. Um eine hinreichende chemische Chloratbildung bei so niederer Temperatur zu erhalten, wäre eine bedeutende Vergrößerung des Elektrolytvolumens zu empfehlen. Die Temperatur kann ohne künstliche Kühlung genügend niedriggehalten werden.

Abb. 86 zeigt eine Zelle vom *Verein* (*D. R. P.* 418945, vgl. *Chem.-Ztg.* **51**, 81 [1927]).

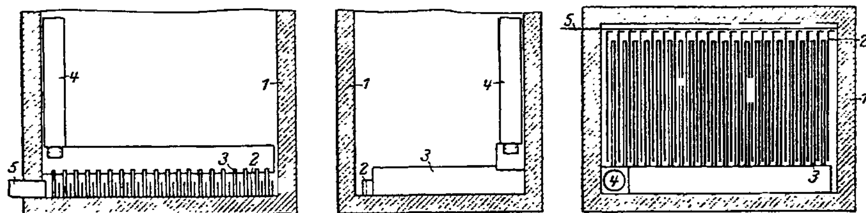


Abb. 86. Zelle nach *D. R. P.* 418945.

Der Kasten *1* ist aus Beton. An seinem Boden liegen die hochkant angeordneten Elektroden mit eingeschobenen Zementklötzchen. Die Eisenblechkathoden *2* und Graphitanoden *3* sind an einer Sammelschiene *4* und *5* bzw. Stab angeschlossen, so daß nur 2 Stromanschlüsse erforderlich sind. — Die hohe Flüssigkeitschicht und das große Elektrolytvolumen sind vorteilhaft. So auch die Stromzuführung an gegenüberliegenden Enden der Elektroden, die eine gleichmäßige Elektrodenbeanspruchung und -abnutzung bewirkt. Das Festgießen der Schiene *5* kommt wohl nicht in der Praxis vor. Die Elektroden müssen auch etwas über den Boden gehoben werden, um Kurzschlüsse durch Graphitschlamm zu vermeiden. Es mag auch bemerkt werden, daß es wahrscheinlich schwer sein wird, eine dauerhafte, gute, leitende Verbindung zwischen den Anodenstäben und der Graphitsammelschiene zustande zu bringen.

Die Abb. 87 zeigt die Zelle, die man in Alby verwendete, bis man vor einigen Jahren zu Zellen mit Magnetitanoden überging. Die Bleibekleidung des flachen Holzkastens dient als Kathode. Die Anoden bestehen aus Platin mit etwa 10% Iridium.

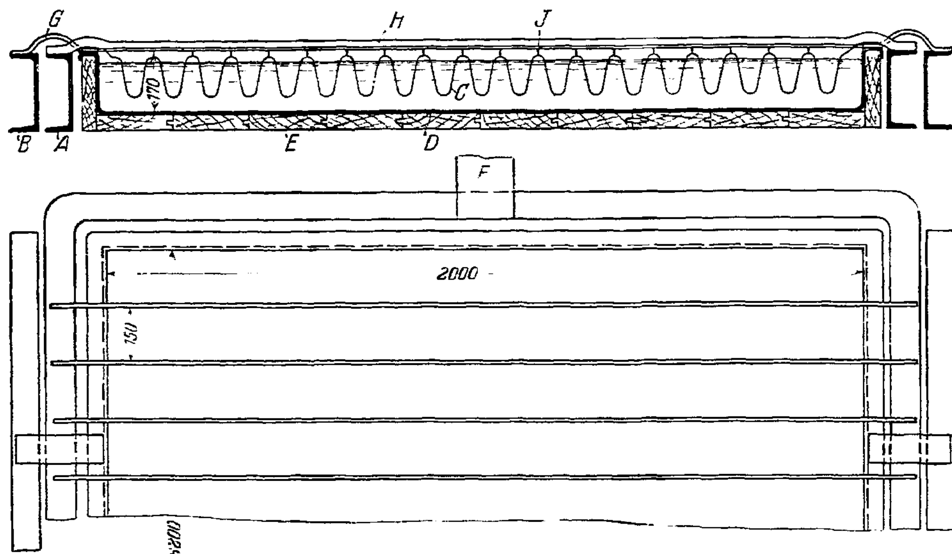


Abb. 87. Chloratzelle der ALBY NYA KLORRATFABRIKS A. B.
A Anodensammelschiene aus Eisen 200×75 *mm*; *B* Kathodensammelschiene aus Eisen 200×75 *mm*; *C* Platindrahtanode; *D* Bleiblechbekleidung (Kathode); *E* Holzkasten; *F* Kupferschiene: *G* Kathodenanschluß; *H* Flacheisenträger; *I* Glasdeckel.

Sie sind in Form flacher Drähte an den Unterseiten mehrerer Flacheisenträger mit Blei festgegossen. Das Blei gibt dem Querschnitt der Träger die Form eines verkehrten **T**, an dessen unteren Bleiflanschen die Glasdeckel ruhen. Zwei große, in **U**-Form gebogene Eisen dienen als Sammelschienen. — Strombelastung 3200 *Amp.*, $D_A = 60$ *Amp./dm*^{2}, Spannung etwa 5 *V*. — Die Elektrolyse wurde diskontinuierlich durchgeführt, indem der Elektrolyt nur 2mal täglich abgelassen wurde. Wenn die neue Lösung an einem Ende der Zelle zufließt, fließt die an Chlorat angereicherte an ihrem anderen Ende durch einen Überlauf ab. Da die Zelle somit bei der Erneuerung des Elektrolyten nicht entleert wurde, war es nicht notwendig, den Strom beim Entleeren abzuschalten. Die folgenden Betriebsanalysen werden als Beispiel mitgeteilt:

	Chlorid *g/l* (als *NaCl*-Base)	Hypochlorit-chlor *g/l*	$NaClO_3$ *g/l*	*HCl* *g/l*	K_2CrO_4 *g/l*	Temperatur in Graden
Zufließender Elektrolyt	230–240	0,8	40–50	+1,3	2,5	20–30
Abfließender „	—	7	115–140	–0,7	2,5	60–70

Wie ersichtlich, genügte nicht die mit der Lösung zugeführte Salzsäure, um die ziemlich großen Chlorverluste des flachen Bades zu decken, so daß die Elektrolyse gegen Ende in schwach alkalischer Lösung durchgeführt wurde. Die Stromausbeute betrug 74—80% im Jahresdurchschnitt, der Verbrauch an Salzsäure etwa 90 *kg* pro 1 *t* Chlorat.

Abb. 88 zeigt eine Zelle nach ANGEL mit Graphitanoden. Der Kasten besteht aus Eisen, das verbleit sein kann. Die parallelepipedförmigen Anoden *E* hängen an eingeschraubten runden Graphitstäben vom Steinzeugdeckel *C* herab. Die Eisendrahtnetzkathoden *F* sind an einem Rahmenwerk aus Flacheisen befestigt, so daß

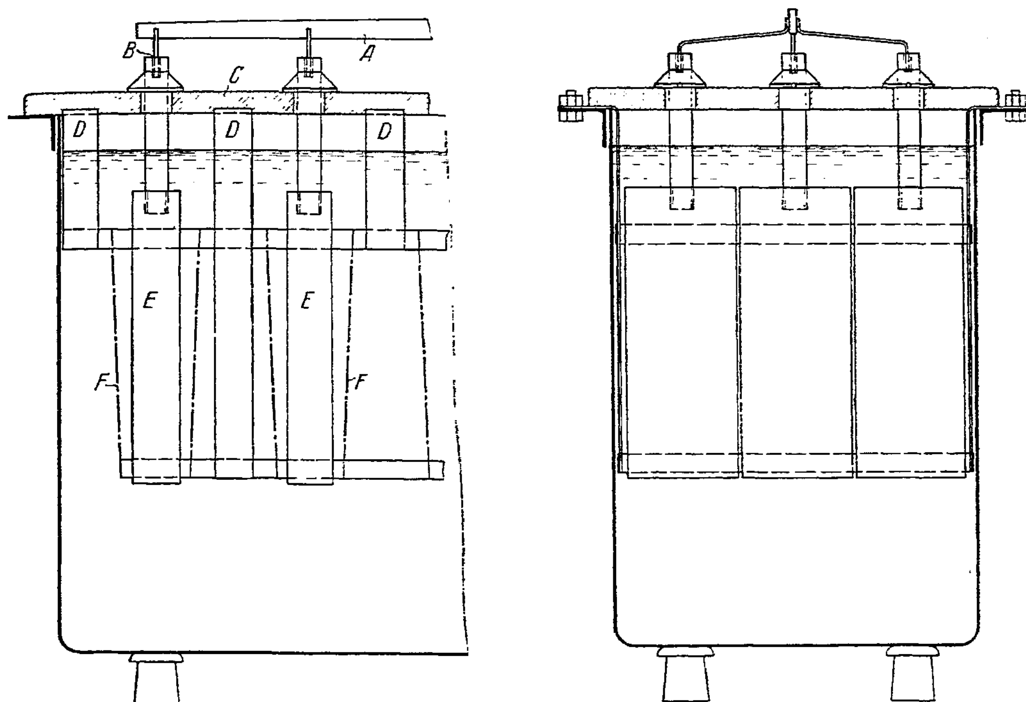


Abb. 88. Chloratzelle nach ANGEL.
A Kupferschiene; *B* Quecksilberanschluß; *C* Deckel aus Steinzeug; *D* Stromzuführer und Träger aus Eisen; *E* Anode aus Graphit; *F* Kathode aus Eisendrahtnetz.

sämtliche Kathoden leicht herausgehoben werden können. Die Kathoden sind etwas geneigt gegen die Anoden angeordnet, um den Spannungsabfall in den Elektroden zu kompensieren. Hierdurch wird die Stromdichte möglichst gleichmäßig über die ganze Elektrodenfläche verteilt, und die Anoden werden gleichmäßig abgenutzt, so daß ihr vorzeitiges Herabfallen infolge von Abfressung oben vermieden wird (vgl. Abb. 89). Die Forderung eines großen Elektrolytvolumens soll durch eine hohe Flüssigkeitsschicht über den Elektroden erfüllt werden, da sie die Bodenfläche der Zelle nicht vergrößert und dabei günstig durch Verringerung der Chlorverluste wirkt. Außerdem ist auch ein ziemlich großer Raum zwischen den Elektrodengruppen vorhanden. Der Raum unter den Elektroden ist in erster Linie für Ablagerung von Graphitschlamm und Elektrodenresten vorgesehen, während die chemische Chloratbildung, eine Folge der schlechten Umrührung, dort von keiner größeren Bedeutung ist. Die Anoden in den einzelnen Elektrodengruppen sind möglichst dicht nebeneinander gesetzt, um den Abfall der Hypochloritkonzentration gegen die Anode zu begünstigen. Bei kontinuierlichem Durchfluß des Elektrolyten kann die Temperatur ohne künstliche Kühlung auf etwa 50° gehalten werden. Es lohnt sich nicht wegen der ansteigenden Spannung und des Stromverlustes (durch Verlangsamung der chemischen Chloratbildung), bei tieferer Temperatur zu arbeiten.

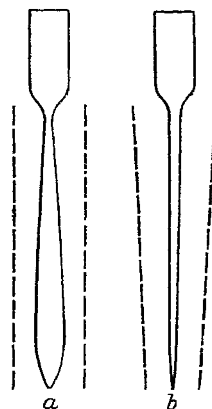


Abb. 89. Abnutzung der Anoden. *a* bei parallelen Elektroden; *b* bei geneigten Elektroden.

Unter Voraussetzung einer guten Imprägnierung und einer Stromdichte, die 4 *Amp./dm*² nicht übersteigt, ist eine Lebensdauer der Graphitanoden von einem Jahr erreichbar.

Die eben beschriebene Zelle ist auch für Magnetitanoden verwendbar, die in ähnlicher Weise vom Deckel vertikal herabhängen. Um die Elektrodenfläche besser ausnutzen zu können, braucht man in diesem Falle nur die Flüssigkeitsschicht oben etwas kleiner zu wählen. Die Abb. 90 zeigt eine der üblichen Magnetitelektroden. Sie ist innen elektrolytisch verkupfert und dann mit Asphalt gefüllt oder bestrichen. Oben ist ein Kupferblech angelötet. *G. Angel.*

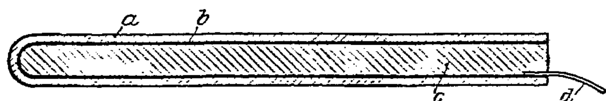


Abb. 90. Magnetitelektrode.
a Geschmolzener Magnetit; *b* leitende Schicht aus Elektrolytkupfer; *c* Füllmasse aus Asphalt; *d* festgelötetes Kupferblech für die Stromzuführung.

Analytisches. Die Chlorate können mit $AgNO_3$, nach vorhergehender Reduktion zu Chloriden, sowohl gewichts- wie maßanalytisch bestimmt werden. Die Reduktion ist sehr leicht in verschiedener Weise durchzuführen: mit *Zn* und H_2SO_4, mit *HCl* bei Abdampfen, mit $FeSO_4$ oder NH_4Cl unter Erwärmung. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlorid wird das Chlorat gewöhnlich nach Kochen mit schwefelsaurer $FeSO_4$-Lösung in Überschuß durch Zurücktitrierung mit Permanganat bestimmt. Bei genaueren Analysen soll sowohl beim Kochen mit $FeSO_4$ wie beim Kühlen der Lösung CO_2 eingeleitet und vor dem Titrieren etwas Mangansulfat zugesetzt werden. — Chlorid wird im Chlorat durch Titrieren mit $AgNO_3$-Lösung bestimmt. — Bromat kommt oft in elektrolytisch hergestelltem Chlorat vor. Zu seiner Bestimmung sollen 5 *g* Substanz in kaltem Wasser aufgelöst und der Lösung etwas *KJ* und einige Kubikzentimeter n-H_2SO_4 zugesetzt werden. Die Lösung wird ¼ h im Dunkeln stehengelassen, wonach etwas Stärkelösung zugesetzt und die dem Bromat äquivalente Menge Jod mit $n/_{10}$-Thiosulfat titriert wird. — Perchlorat kann in Chlorat nach vorhergehender Reduktion des Chlorates zu Chlorid bei Abdampfen mit *HCl* durch Nitron nachgewiesen und bestimmt werden.

Salze der Chlorsäure (Chlorate).

Die Salze der Chlorsäure sind wegen ihres großen Sauerstoffgehaltes starke Oxydationsmittel. Der Sauerstoff wird beim Erhitzen leicht abgespalten; in Lösung geben die Chlorate mit Salzäure freies Chlor; mit brennbaren Stoffen entstehen Mischungen, die bei Erhitzung, Reibung oder Schlag explodieren. — Die meisten Chlorate sind in Wasser leicht löslich. Kaliumchlorat ist aber besonders in kaltem Wasser schwer löslich. Ziemlich schwer löslich sind auch Bariumchlorat und einige organische Chlorate. Betreffs der Löslichkeit und des *spez. Gew.* der wichtigsten Chlorate wird auf das Kurvenbild (Abb. 91) verwiesen. Vgl. auch COMEY und

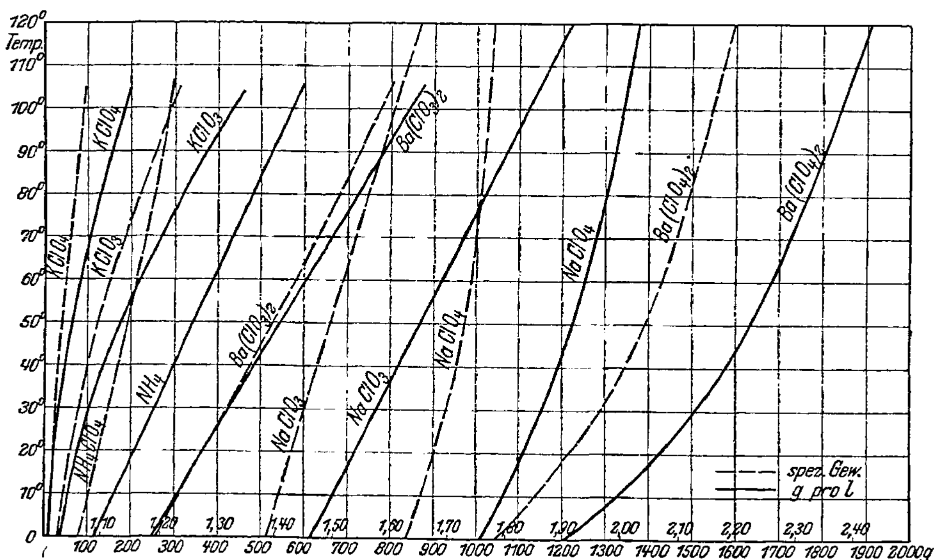


Abb. 91. Löslichkeit der wichtigsten Chlorate und Perchlorate in Wasser sowie die *spez. Gew.* der gesättigten Lösungen bei verschiedenen Temperaturen nach B. CARLSON.

HAHN, A Dictionary of Chemical Solubilities, Macmillan Co., New York, 1921. — Viele Chloratlösungen haben sehr großen Wärmeausdehnungskoeffizienten.

Über die freie Chlorsäure s. Chlorsäuren (Bd. III, 371).

Aluminiumchlorat entsteht durch Umsetzung zwischen $Al_2(SO_4)_3$ und $Ba(ClO_3)_2$ oder $Ca(ClO_3)_2$. Für den Zeugdruck (s. Druckerei), wird hie und da auch eine Lösung von $Al_2(SO_4)_3$ und $KClO_3$ verwendet. Das Salz zerfließt leicht. Beim Eindampfen dieser Lösung entsteht ein basisches Salz.

Ammoniumchlorat, $(NH_4)ClO_3$, kann aus Ammoniak und Chlorsäure oder durch Umsetzung zwischen $(NH_4)_2CO_3$ und $Ca(ClO_3)_2$ oder $(NH_4)_2SO_4$ und $Ba(ClO_3)_2$ hergestellt werden. Bei der Elektrolyse von $(NH_4)Cl$ entsteht es in geringer Menge neben nitrosen Gasen und explosivem Chlorstickstoff.

Das Salz ist sehr unbeständig und kann nicht längere Zeit aufbewahrt werden. In geschlossenen Gefäßen explodiert es früher oder später von selbst infolge gebildeten Chlorstickstoffes. Durch Zusatz von Soda oder Calciumcarbonat kann die Explosion verzögert werden. In offenem Gefäß und dünner Schicht ist das Salz ganz ungefährlich; es zersetzt sich aber allmählich unter Gewichtsabnahme, bis schließlich nur $(NH_4)NO_3$ zurückbleibt. Bei Erhitzen tritt Explosion zwischen 40 bis 108° je nach der Menge, Erhitzungsgeschwindigkeit u. s. w. ein (GELHAAR, *Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* **11**, 166 [1916]).

Ammoniumchlorat ist in Wasser leicht löslich, aber fast unlöslich in absolutem Alkohol.

Bariumchlorat, $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$, wird aus Chlor und Bariumhydroxyd oder Bariumcarbonat oder durch Elektrolyse einer Bariumchloridlösung gewonnen (*D. R. P.* 89844 [1906]). Es eignet sich wegen der Unlöslichkeit des $BaSO_4$ sehr gut zur Herstellung anderer Chlorate sowie der freien Chlorsäure. Es findet auch in der Feuerwerkerei Verwendung.

Bleichlorat, $Pb(ClO_3)_2$, aus PbO und $HClO_3$, wenig zerfließlich, sehr leicht löslich.

Calciumchlorat, $Ca(ClO_3)_2 \cdot 2H_2O$, wird in großem Maßstabe aus Chlor und Kalkhydrat hergestellt. Es kann auch direkt elektrolytisch erhalten werden (*D. R. P.* 80395, 159 747, 202 500; *Ztschr. Elektrochem.* **4**, 464 [1898]; **5**, 1 [1899]), wobei aber dicke Kalkniederschläge an den Kathoden leicht große Spannungssteigerungen bewirken. Diese treten besonders auf, wenn man nach Umsetzung des Calciumchlorates mit Kaliumchlorid versucht, die Mutterlauge wieder zur Elektrolyse zu verwenden.

Das Calciumchlorat bildet schnellzerfließende, monokline Krystalle. Sie schmelzen bei 100° und hinterlassen einen alkalisch reagierenden Glührückstand.

Calciumchlorat hat technisches Interesse als Zwischenprodukt bei der rein chemischen Kaliumchloratfabrikation, als Ausgangsmaterial zur Herstellung anderer Chlorate sowie zur Vertilgung von Unkraut.

Chromchlorat, $Cr(ClO_3)_2$, wird durch Umsetzung von Chromsulfat oder Chromalaun mit Calcium- oder Bariumchlorat erhalten, besteht aber nur in Lösung. Es findet beschränkte Verwendung in der Zeugdruckerei.

Kaliumchlorat, $KClO_3$, ist das wichtigste chlorsaure Salz. Seine Darstellung ist oben eingehend geschildert worden.

Kp der gesättigten Lösung 103,5°, bei Übersättigung steigt der *Kp* bis 104,2°. Kaliumchlorat ist in absolutem Alkohol unlöslich und nur sehr schwer löslich in gewöhnlichem Alkohol.

t	*D*	*g/l*	*g*/100 *g* Wasser
0°	1,021	32,8	3,3
10°	1,033	51,8	5,3
20°	1,045	72,7	7,4
30°	1,058	98,0	10,2
40°	1,073	130,0	13,8
50°	1,092	170,0	18,5
60°	1,115	216,0	24,0
70°	1,139	266,0	30,2
80°	1,165	319,0	37,7
90°	1,192	377,0	46,3
100°	1,219	438,0	56,5
104°	1,230	463,0	59,9

Löslichkeit von $KClO_3$ und *Vol.-Gew.* (vgl. auch Abb. 91).

g/l KCl	g/l $KClO_3$	D	°Bé
0	71,1	1,050	6,7
10	58,0	1,050	6,7
20	49,0	1,050	6,7
30	43,0	1,050	6,7
40	39,5	1,054	7,3
50	36,5	1,058	7,7
60	34,0	1,064	8,6
70	32,0	1,070	9,4
80	30,0	1,075	10,0
90	28,0	1,081	10,7
100	27,0	1,086	11,3
110	25,5	1,091	12,0
120	24,5	1,098	12,5
130	23,5	1,103	13,0
140	22,5	1,108	13,6
150	21,5	1,113	14,5
160	21,0	1,119	15,3
170	20,5	1,124	16,0
180	20,0	1,130	16,5
190	20,0	1,135	17,1
200	20,0	1,140	17,7
210	20,0	1,145	18,3
220	20,0	1,150	18,8
230	20,0	1,156	19,3
240	20,0	1,161	19,8
250	20,0	1,168	20,7

Löslichkeit von $KClO_3$ in *KCl*-Lösung bei 20°.

Spez. Gew. des festen Salzes 2,32—2,35, Spez. Wärme 0,210 zwischen 16—98°. *Schmelzp.* 370°. Bildungswärme für 1 *Mol.* 95,86 *W. E.* nach THOMSON, 93,8 nach BERTHELOT.

Kaliumchlorat krystallisiert wasserfrei in weißen, durchsichtigen, monoklinen Tafeln, die eine Größe von 6 cm^2 erreichen können. Aus stark chloridhaltigen Lösungen krystallisiert das Salz in kleinen Nadeln.

Beim Erhitzen geht das Chlorat bei 450—510° zum größten Teil in Perchlorat über (vgl. S. 300). Gleichzeitig setzt aber eine Sauerstoffentwicklung ein, eine Reaktion, welche bei Anwesenheit von Braunstein, Sand oder anderen indifferenten Substanzen schon bei viel niedrigerer Temperatur erfolgt. Nach dieser Methode wurde früher Sauerstoff hergestellt. Wird Kaliumchlorat über seine Zersetzungstemperatur schnell erhitzt, z. B. bei einem Feuer in einer Chloratfabrik, so explodiert es mit furchtbarer Wirkung.

Zurzeit wird die Chloratproduktion zum allergrößten Teil von der Streichholzindustrie aufgenommen. Daneben findet Kaliumchlorat in der Feuerwerkerei, als Oxydationsmittel in der Farbenindustrie und als Desinfizienz in der Medizin geringe Verwendung. Über die Verwendung von Kaliumchlorat als Oxydationsmittel bei Gegenwart von Osmium s. *D. R. P.* 267 906 sowie K. A. HOFMANN, *B.* **45**, 3329; **46**, 1657. Zur Herstellung von Chloratsprengmitteln (Cheddit u. a.) nimmt der Gebrauch von Perchloraten auf Kosten der Chlorate zu (s. Explosivstoffe).

Kobaltchlorat, $Co(ClO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$, dunkelbraune Krystallaggregate. Zerfließlich und sehr unbeständig.

Kupferchlorat, $Cu(ClO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$, aus $CuSO_4$ und $Ba(ClO_3)_2$ bereitet, schmilzt schon bei etwa 65° und fängt an sich zu zersetzen. Die Schmelze erstarrt erst bei 15°. Die blaugrünen Krystalle zerfließen leicht.

Lithiumchlorat kann sowohl rein chemisch als elektrolytisch oder durch Umsetzung des Sulfats mit $Ba(ClO_3)_2$ erhalten werden. 100 Tl. Wasser lösen bei 15° 483 Tl. $LiClO_3$ zu einer Lösung mit dem *spez. Gew.* 1,82. Bildet mehrere Hydrate. Sehr zerfließlich. Wird bei Eindampfen der Lösung zersetzt.

Magnesiumchlorat, $Mg(ClO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$, kann analog dem Lithiumsalz gewonnen werden. Die langen, rhombischen Krystallnadeln zerfließen leicht. Bei 19° lösen 100 Tl. Wasser 128,1 Tl. $Mg(ClO_3)_2$.

Von WELDON wurde die Verwendung von Magnesia statt Kalk bei der rein chemischen Chloratherstellung vorgeschlagen, ein Verfahren, das ziemlich lange in England an einigen Erzeugungsstätten beibehalten wurde.

t	D	g/l	g/100 g Wasser
−15°	1,380	580	72
±0°	1,389	612	79
10°	1,409	667	90
20°	1,430	720	101
30°	1,451	770	113
40°	1,472	820	126
50°	1,493	870	139
60°	1,514	920	155
70°	1,536	969	171
80°	1,559	1019	189
90°	1,581	1069	209
100°	1,604	1119	230
110°	1,625	1170	257
122°	1,654	1225	286

Löslichkeit und *Vol.-Gew.* von $NaClO_3$ (vgl. auch Abb. 91).

Natriumchlorat, $NaClO_3$, dessen elektrolytische Herstellung oben geschildert worden ist, ist nach dem Kaliumsalz das wichtigste Chlorat. *Kp* der gesättigten Lösung 122,2°, bei Übersättigung 122,8°. *Spez. Gew.* des festen Salzes 2,49. Bildungswärme für 1 *Mol.* 86,1 *W. E.* nach THOMSON, 84,8 nach BERTHELOT.

Die elektrische Leitfähigkeit sowohl der reinen $NaClO_3$-Lösungen wie Lösungen von $NaCl + NaClO_3$ und $NaClO_3 + NaClO_4$ bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen, die für die elektrolytische Chlorat- und

t	g/l Lösung 90% Alkohol	g/l Lösung 75% Alkohol	g/l Lösung 50% Alkohol
20°	16,1	110,8	311,3
30°	19,5	122,5	313,2
40°	22,9	133,5	321,8
50°	25,8	145,1	323,5
60°	29,0	155,8	326,8
70°	—	161,3	—

Löslichkeit von $NaClO_3$ in Alkohol.

Perchloratherstellung von Interesse sind, ist von KNIBBS und PALFREEMAN bestimmt worden (Trans. Far. Soc. **1921**, II, 402).

Das Natriumchlorat verhält sich beim Erhitzen analog dem Kaliumsalz.

Natriumchlorat eignet sich wegen seiner Zerfließlichkeit weder für die Herstellung von Streichhölzern, noch kann es in der Feuerwerkerei benutzt werden. Trotzdem scheint man in Frankreich während des Krieges auch Gemische von Natriumchlorat und Paraffin als Sprengstoff benutzt zu haben (*Chemische Ind.* **1927**, 84). Es findet aber Verwendung bei Verfahren, die in Lösung vorgenommen werden. Es dient als Oxydationsmittel in der Druckerei, zur Herstellung von Chlor im Laboratorium (*B.* **34**, 635 [1907]), besonders für Anilinschwarz, als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Perchloraten und in großem Maßstabe zur Vertilgung von Unkraut (Hedit der *I. G.*) in Gartenwegen, auf Tennisplätzen in Amerika besonders, um die Vegetation zwischen den Eisenbahnschienen zu zerstören. Es wird in etwa $1^1/_2-2\%$ iger Lösung hierfür angewendet, und es dürften einige 1000 *t* jährlich zu diesem Zweck benötigt werden.

g l		*D*	°*Bé*	*g l*		*D*	°*Bé*
NaCl	*NaClO₃*			*NaCl*	*NaClO₃*		
10	661	1,424	43,0	160	423	1,374	39,4
20	645	1,421	–	170	403	1,364	39,0
30	630	1,418	–	180	382	1,362	38,4
40	615	1,415	42,3	190	360	1,355	37,8
50	599	1,412	–	200	338	1,345	37,0
60	582	1,409	–	210	315	1,335	36,2
70	566	1,406	–	220	287	1,324	35,4
80	551	1,404	–	230	257	1,313	34,4
90	537	1,401	41,2	240	228	1,301	33,4
100	522	1,398	–	250	197	1,289	32,4
110	507	1,394	–	260	170	1,276	31,2
120	491	1,391	40,5	270	135	1,263	30,0
130	476	1,387	–	280	105	1,249	28,7
140	459	1,383	–	290	78	1,235	27,4
150	442	1,379	39,8	300	55	1,217	25,7

Löslichkeit von $NaClO_3$ in $NaCl$-Lösung bei 20°.

Nickelchlorat, $Ni(ClO_3)_2$, bildet dunkelgrüne zerfließliche Krystalle. Schmilzt bei 30°. Wird bei 50° zersetzt.

Silberchlorat, $AgClO_3$, entsteht aus Ag_2O und Cl_2 oder $HClO_3$. Verhältnismäßig schwer löslich, 1 Tl. in 5 Tl. kalten Wassers. Das weiße Salz wird im Licht dunkel gefärbt.

Strontiumchlorat, $Sr(ClO_3)_2 \cdot H_2O$, und

Zinkchlorat, $Zn(ClO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$, können wie $Ca(ClO_3)_2$ hergestellt werden. Alle beide sind zerfließlich und sehr leicht löslich.

Die chlorsauren Salze des Berylliums, Cadmiums, Eisens, Mangans, Quecksilbers, Uranyls, Wismuts und Zinns (4wertiges) bestehen nur in Lösung. *G. Angel, J. Gelhaar.*

Perchloratherstellung.

Geschichtliches. Perchlorat kommt in der Natur in ganz geringen Mengen in den chilenischen Salpeterlagern vor. Wie es dort entstanden ist, ist noch unaufgeklärt; man vermutet eine Einwirkung von Mikroorganismen. Von M. SERULLAS wurde 1831 zuerst beobachtet, daß Kaliumchlorat sich thermisch unter Bildung von Perchlorat zersetzen läßt. Weiter fand er, daß das entstandene Perchlorat bei zu starkem Erhitzen sich unter Sauerstoffabgabe wieder zersetzt.

Elektrolytisch wurde Perchlorat wahrscheinlich zuerst vom Grafen STADION 1816 erhalten, obwohl erst KOLBE 1847 sicher feststellte, daß es bei der Elektrolyse von Chlorat entstehen kann. Es dauerte aber gerade ein halbes Jahrhundert, bis der Vorgang bei der elektrolytischen Herstellung aufgeklärt wurde. Die grundlegenden Abhandlungen verdanken wir HABER und GRINBERG (*Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **16**, 225 [1897]), FOERSTER (*Ztschr. Elektrochem.* **4**, 386 [1898]), WINTELER (ebenda, **5**, 49 u. 217 [1899]; **7**, 635 [1901]) und OECHSLI (ebenda, **9**, 807 [1903]). Die Praxis ist in diesem Falle der Theorie ziemlich weit vorangegangen. Schon 1895 fing OSCAR CARLSON in Schweden an, Perchlorate herzustellen. Er und seine Mitarbeiter, BIRGER CARLSON, SCHWANBOM, GELHAAR u. a., arbeiteten nicht nur technische Herstellungsverfahren für die wichtigsten Perchlorate aus, sondern machten auch eine große Reihe wissenschaftlicher Untersuchungen über die Salze der Überchlorsäure und deren Eigenschaften, die unter anderem zur Erfindung der Perchloratspreng-

stoffe (Carlsonit u. a.) führten. Außer in Schweden wurden in Frankreich und Deutschland Perchlorate ziemlich früh erzeugt, welche drei Länder immer noch die führenden auf diesem Gebiete sind. Die Weltproduktion beträgt nur einige 1000 *t* pro Jahr.

Theoretisches. Thermische Herstellung. Wie früher erwähnt, läßt sich Kaliumchlorat beim Erhitzen zum größten Teil in Perchlorat umwandeln. In Gegenwart geringer Mengen *KOH, Cu, Ni,* B_2O_3 oder oberflächlich oxydierten Eisens beginnt schon frühzeitig, d. h. bei Anwesenheit von noch viel $KClO_3$, die Zersetzung des gebildeten $KClO_4$. Am günstigsten verläuft der Prozeß in Quarzgefäßen ohne Katalysator. So erhielten BLAU und WEINGAND (*Ztschr. Elektrochem.* **27**, 1 [1921]) aus 100 *g* technischem $KClO_3$ 69 *g* $KClO_4$ durch einstündiges Erhitzen auf 480°. Es ist nicht gelungen, das $KClO_3$ im Roh-Endprodukt ganz zu unterdrücken, da merkliche Zersetzung des gebildeten $KClO_4$ schon beginnt, wenn sich noch 3—4% $KClO_3$ im Reaktionsprodukt befinden. Wie BLAU und WEINGAND gezeigt haben, kann der Rest des Kaliumchlorates leicht durch Umkrystallisieren bei höherer Temperatur (50°) beseitigt werden. Die thermischen Herstellungsverfahren (vgl. FR. MEYER, *D. R. P.* 300 713) haben sich aber technisch und ökonomisch nicht bewährt. Eine große Schwierigkeit dabei ist selbstverständlich, daß eiserne Gefäße nicht verwendet werden dürfen.

Elektrolytische Herstellung. Die Perchlorate können dagegen ziemlich leicht und mit guter Ausbeute elektrolytisch gewonnen werden, u. zw. geht man fast immer von einer schwach sauren, *konz.* Natriumchloratlösung aus, die in einer Zelle ohne Diaphragma mit Platinanoden und Nickel- oder Eisenkathoden elektrolysiert wird. Die verwendeten Zellen ähneln somit den vorher beschriebenen Chloratzellen. Die Arbeitsweise ist aber in diesem Falle ziemlich abweichend. Bei der Perchloratherstellung setzt man die Elektrolyse fort, bis das Chlorat vollständig oder wenigstens zum größten Teil umgewandelt worden ist. Während beim Chlorat die Stromausbeute fast unabhängig von der Stromdichte ist und eine hohe Temperatur günstig wirkt, ist beim Perchlorat eine hohe Stromdichte die erste Bedingung für eine befriedigende Ausbeute und die Wirkung der Temperatur gerade umgekehrt.

Um den Vorgang bei der elektrolytischen Perchloratbildung theoretisch zu erklären, liegt es nahe, eine Parallele mit der Chloratbildung zu ziehen und eine Wechselwirkung der entladenen Anionen unter Bildung von freier Säure, die dann von selbst oxydiert wird, anzunehmen. Analog wie die freie unterchlorige Säure von selbst in Chlorsäure und Chlorwasserstoffsäure übergeht:



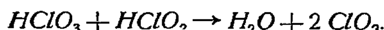
$$3\,HClO \rightarrow HClO_3 + 2\,HCl,$$

so kann auch Chlorsäure in Überchlorsäure und in chlorige Säure übergehen, u. zw. bei gesteigerter Konzentration, beim Eindampfen oder bei der Einwirkung *konz.* Säuren auf Chlorate:



$$2\,HClO_3 \rightarrow HClO_4 + HClO_2.$$

Die chlorige Säure zersetzt sich aber hierbei und gibt mit der Chlorsäure das gemischte Anhydrid Chlordioxyd:



$$HClO_3 + HClO_2 \rightarrow H_2O + 2\,ClO_2.$$

An der Anode entsteht somit unter Sauerstoffentwicklung freie Chlorsäure bei hoher Konzentration, die sich in Überchlorsäure und chlorige Säure zersetzt. Die letzte wird aber in diesem Falle vom elektrolytischen Sauerstoff sofort zu Chlorsäure oxydiert:



$$2\,ClO_3' + H_2O + 2\oplus = 2\,HClO_3 + O. \qquad 2\,HClO_3 = HClO_4 + HClO_2. \qquad HClO_2 + O = HClO_3.$$

Diese Erklärung wurde zuerst von OECHSLI gegeben (*Ztschr. Elektrochem.* **9**, 807 [1903]) und weiter von FOERSTER entwickelt (vgl. FOERSTER, Elektrochemie wässeriger Lösungen).

Andere Theorien der elektrolytischen Perchloratbildung rühren von BENNET und MACK (*Trans. Amer. chem. Soc.* **29**, 323 [1916]) und KNIBBS (*Trans. Far. Soc.* **1921**, Part. II, S. 402) her, auf die hier nur verwiesen werden kann.

Die elektrolytische Perchloratbildung ist selbstverständlich nicht der einzige Vorgang bei der Elektrolyse einer Chloratlösung, wie aus der Sauerstoffentwicklung zu ersehen ist, sondern es können mehrere Reaktionen vorkommen, die ausbeutevermindernd wirken. Von diesen sind wahrscheinlich die beiden untenstehenden die wichtigsten:

1. Entladung von ClO_3'-Ionen unter Sauerstoffentwicklung
2. „ „ ClO'- „ „ „

Bei zu niedriger Stromdichte verharrt die Perchloratbildung bei der ersten Stufe: $2\,ClO_3' + H_2O + 2\oplus = 2\,HClO_3 + O$, sei es, daß das Anodenpotential oder die Konzentration der freien Chlorsäure, dicht an der Anode, zu gering sind, um eine weitere Oxydation zu Perchlorat hervorbringen zu können. Bei $D_A > 30$ *Amp./dm*^{2} soll diese Verlustquelle nach Knibbs erst über 65 – 70° in nennenswertem Umfange auftreten.

Was die Entladung der OCl'-Ionen betrifft, so soll diese bei sachgemäßer Arbeit die fast einzige Verlustquelle bei der Elektrolyse sein; sie ist aber nie vollständig zu vermeiden. Der Elektrolyt enthält nämlich immer Chlorid, das teils vom Rohchlorat stammt, teils durch Reduktion oder Nebenreaktionen gebildet wird, und das bei der Elektrolyse Hypochlorit gibt. Bei der Besprechung der Chloratherstellung haben wir gesehen, daß die Cl'-Ionen (und somit auch die OH'- und OCl'-Ionen) eine niedrigere Entladungsspannung als die ClO'_3-Ionen erfordern, indem das Chlorat in diesem Falle bei Anwendung einer großen Menge Chlorids keinen Anteil an der Elektrolyse genommen hat. Erst über $D_A = 5$ *Amp./dm*^{2} und einer Chloridkonzentration von weniger als 5% tritt überhaupt eine nennenswerte Perchloratbildung ein. Erst bei $D_A > 10$ *Amp./dm*^{2} und einer Chloridkonzentration $< 2\%$ nimmt sie aber einen größeren Umfang an. Die Chlorionen werden also ihrer niedrigeren Entladungsspannung zufolge immer in erster Linie entladen und geben dabei wie gewöhnlich Hypochlorit, das dann unter Sauerstoffentwicklung zu Chlorat elektrolytisch oxydiert wird. Eine verlustfrei rein chemische Umwandlung des Hypochlorits in Chlorat kommt wohl daneben auch in schwach saurer Lösung vor, spielt aber erst bei Temperaturen über 60° eine größere Rolle (vgl. Kurvenbild 82). Es ist auch der Langsamkeit der chemischen Chloratbildung bei niedriger Temperatur zuzuschreiben, daß ein Zusatz von Säure sowie eine Vergrößerung des Elektrolytvolumens bei z. B. 35° sich fast ohne Einfluß gezeigt hat, während bei 60° eine erhebliche Verbesserung der Ausbeute dadurch erreicht wird.

Nach Knibbs (a. a. O.) stellt sich bei jeder Temperatur eine bestimmte Gleichgewichtskonzentration des Chlorids ein, gleichgültig, ob man von einem höheren oder niederen Gehalt ausgegangen ist. So fand er bei 28° 2,14 *g Cl* pro 1 *l*, bei 30—35° 2,30 *g*, bei 45° 2,98 *g* und bei 53° etwa 4,1 *g*. Daraus würde man schließen können, daß die Sauerstoffentwicklung durch Entladung von OCl'-Ionen mit der Temperatur steigen sollte. In entgegengesetzter Richtung wirkt aber die zunehmende chemische Chloratbildung, die durch Ansäuerung und ein großes Elektrolytvolumen vergrößert werden kann. Wird außerdem eine genügend hohe Stromdichte verwendet, wodurch der prozentuale Anteil der OCl'-Ionen unter den entladenen Ionen vermindert wird und die obenerwähnte Verlustquelle 1 durch Sauerstoffentwicklung bei der Entladung von ClO'-Ionen verhindert wird, so ist es in der Tat möglich, noch bei 65—75° eine Stromausbeute bis 95% zu erreichen. Die in der betreffenden Literatur gewöhnlich ausgesprochene Ansicht, daß eine Temperatur von 10—25° für eine gute Ausbeute notwendig wäre, stimmt nicht. Seit langem ist es in der Praxis gelungen, bei viel höherer Temperatur zu arbeiten, was nicht nur die Apparatur vereinfacht, sondern auch den Spannungs- bzw. Energieverbrauch erheblich ermäßigt. Dies ist auch durch die mehrmals erwähnten interessanten Laboratoriumsuntersuchungen von Knibbs bestätigt worden. Schon die Arbeiten von Winteler (*Ztschr. Elektrochem.* 5, 49 und 217 [1899]; 7, 635 [1901])

haben auf diese Möglichkeit gedeutet, wie das Kurvenbild Abb. 92 zeigt, und die Notwendigkeit, die Stromdichte der Temperatur anzupassen, ganz klar festgestellt. Eigentümlicherweise sind aber die Vorteile einer höheren Temperatur von den meisten Lehrbuchverfassern übersehen worden.

Wenn man bei der elektrolytischen Chloratherstellung die Stromdichte vergrößert, so fällt zuerst die Sauerstoffentwicklung, indem die OCl'-Entladung verhältnismäßig geringer wird. Es stellt sich aber bald eine größere Gleichgewichtskonzentration der OCl'-Ionen ein und eine ihr entsprechende Vergrößerung der Sauerstoffentwicklung, so daß die Stromausbeute sich von der Stromdichte fast unabhängig erwiesen hat. Bei der Perchloratherstellung besteht der große Unterschied darin, daß die Cl'-Konzentration sehr gering ist. Die Sauerstoffentwicklung durch Entladung von OCl'-Ionen ist deshalb in erster Linie von der Cl'-Konzentration abhängig, bleibt aber bei verschiedenen Stromdichten beinahe konstant. Es ist hieraus ersichtlich, daß der Sauerstoffverlust durch Entladung von ClO'-Ionen etwa umgekehrt proportional der Stromdichte ist.

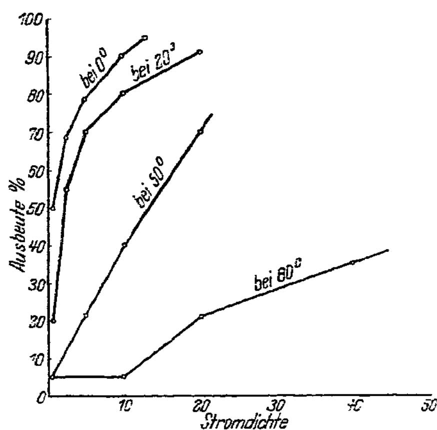


Abb. 92. Kurvenbild über $KClO_4$-Ausbeute bei verschiedenen Temperaturen und Stromdichten.

Wie oben erwähnt, setzt man gewöhnlich die Elektrolyse fort, bis fast alles Chlorat in Perchlorat umgewandelt worden ist. Mit abnehmendem Chloratgehalt fällt dabei ein immer größerer Teil der Stromleitungsarbeit auf die Chlorionen mit der Folge, daß die Stromausbeute schnell sinkt. Da der Elektrolyt bald zum größten Teil aus Perchlorat besteht, fängt auch dieses an, unter Sauerstoffentwicklung elektrolysiert zu werden: $2\,ClO_4' + H_2O + 2\oplus = HClO_4 + O$. Je höher die Stromdichte ist, desto größer wird die ClO_4'-Entladung. Will man eine gute Stromausbeute auch am Schluß der Elektrolyse behalten, muß man deshalb sowohl mit der Temperatur als auch mit der Stromdichte heruntergehen, wenn der Chloratgehalt sich 1% nähert. Gewöhnlich verzichtet man aber darauf, da die Vorteile kaum der komplizierteren Arbeitsweise entsprechen, sondern setzt die Elektrolyse ohne irgend eine Änderung fort.

Chromat wird bei der Elektrolyse gewöhnlich zugesetzt. Es wirkt in erster Linie reduktionsverhindernd, scheint aber auch günstig durch Verminderung der Gleichgewichtskonzentration des Chlorids zu sein. In welcher Weise dies geschieht, ist nicht aufgeklärt. Unter 35° ist der Chromatzusatz fast ohne Einfluß.

Technisches. Die Perchloratzellen ähneln im großen und ganzen den Chloratzellen. Als Kathodenmaterial kommen Nickel und Eisen und als Anodenmaterial nur glattes Platin in Frage. An Magnetitanoden kann das erforderliche hohe Anodenpotential nicht erreicht werden (Howard, *Trans. Amer. electrochem. Soc.* **43**, 51 [1923]), und Graphitanoden werden zu stark angegriffen. Sowohl die theoretischen Forderungen wie die Notwendigkeit, so viel wie möglich an Platin zu sparen, zwingen, eine sehr hohe Stromdichte zu wählen. Man hält sich deshalb gewöhnlich bei $D_A = 40-70\,Amp./dm^2$ und jedenfalls nie unter $D_A = 30\,Amp./dm^2$. Die kathodische Stromdichte wählt man zwischen den Grenzen $D_K = 10-20\,Amp./dm^2$.

Wie vorher erwähnt, hat eine Abkühlung bis auf Zimmertemperatur oder darunter sich nicht als notwendig erwiesen. Vielmehr läßt man die Temperatur oft bis 60–70° steigen. Ob eine künstliche Kühlung wegen der hohen Stromdichte nichtsdestoweniger notwendig ist, hängt von verschiedenen Faktoren ab. Die meisten Zellen sind wohl mit irgend einer Kühlungsvorrichtung versehen.

Wegen seiner Schwerlöslichkeit lohnt es sich nicht, $KClO_4$ direkt aus $KClO_3$ herzustellen. Auch bei großer Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten scheidet sich $KClO_4$ aus und verkrustet die Elektroden. Es wird viel besser durch Umsetzung von $NaClO_4$ mit KCl hergestellt. Eine vollständige Umwandlung des $NaClO_3$ in $NaClO_4$ ist dabei nicht notwendig.

Bei der Herstellung von Natriumperchlorat wird zuweilen ein chlorid- und chloratfreies Produkt gefordert, und bei der Herstellung von Ammoniumperchlorat ist Abwesenheit jeder Spur von Ammonchlorat wegen seiner explosiven Eigenschaften absolut notwendig.

Wenn man bis zur vollständigen Umwandlung elektrolysieren muß, ist eine Senkung der Temperatur und Stromdichte gegen Ende der Elektrolyse wohl zu empfehlen. Aus betriebstechnischen Gründen wird aber gewöhnlich darauf verzichtet. Da es sich um einen ganz kleinen Zeitabschnitt handelt, ist doch sehr wenig an Energie auf diesem Wege zu sparen.

Nachstehend werden die Ergebnisse der Elektrolyse nach Knibbs (a. a. O.) unter verschiedenen Bedingungen angegeben.

In einem Falle wurden bei 30° bis 4 *g* $NaClO_3$ und im anderen bei 60° bis 50 *g* $NaClO_3$ pro 1 *l* elektrolysiert.

Temperatur in Graden	Chlorat *g/l* am Anfang	Chlorat *g/l* am Ende	Stromausbeute in Prozenten	Mittlere Spannung in Volt	*kWh* pro 1 *kg* $NaClO_4$
30	645	4	93	6,45	3,04
60	645	50	83	5,26	2,78

Die Stromdichte war beim Versuche $D_A = 40$ *Amp. dm*^{2}. Wie ersichtlich ist die Spannung mit 0,04 *V* pro 1° Temperaturerhöhung gefallen.

Das Leitvermögen der $NaClO_3$-Lösungen steigt, auch wenn sie Chlorid enthalten, bis sie beinahe gesättigt sind, und fällt dann äußerst wenig bis zum Sättigungspunkt, wie sehr umfassende Messungen von Knibbs und Palfreeman gezeigt haben (*Trans. Faraday. Soc.*, **1921**, Part. II, 402). Um eine niedrige Zellenspannung zu erhalten, muß die Lösung bei der Elektrolyse gesättigt gehalten werden. Da das Lösungswasser teils verdampft, teils zersetzt wird, muß es während der Elektrolyse ersetzt werden. Am Schluß der Umwandlung tritt immer eine kleine Steigerung des Anodenpotentials durch die eintretende Entladung der ClO_4-Ionen ein.

Auch die direkte elektrolytische Herstellung des Bariumperchlorates, das sich wegen der Unlöslichkeit des $BaSO_4$ und $BaCO_3$ als Ausgangsmaterial zur Herstellung anderer Perchlorate besonders eignet, läßt sich bei 60° gut durchführen (vgl. Blau und Weingand, *Ztschr. Elektrochem.*, **27**, 1 [1921]). *G. Angel.*

Salze der Überchlorsäure (Perchlorate).

Die Eigenschaften der Perchlorate sind denen der Chlorate ähnlich. So sind alle Perchlorate löslich; nur das Kalium- (sowie das *Tl*-, *Cs*- und *Rb*-) Perchlorat ist schwer löslich. In praktischer Hinsicht sind aber folgende gemeinsamen Eigenschaften der Perchlorate oft gesteigert: der Sauerstoffgehalt ist höher, die Beständigkeit größer und Zerfließlichkeit oft geringer. Das Ammoniumperchlorat ist, z. B. im Gegensatz zum Ammoniumchlorat, sehr unempfindlich. Betreffs der Löslichkeit und des *Vol.-Gew.* der gesättigten Lösungen vgl. das Kurvenbild, Abb. 91.

Über die freie Überchlorsäure s. Chlorsäuren (Bd. **III**, 370).

Ammoniumperchlorat, $(NH_4)ClO_4$, ist neben Kalium- und Natriumchlorat das wichtigste Salz der Überchlorsäure.

Die direkte, elektrolytische Herstellung ist technisch nicht durchführbar (Gelhaar, Teknisk Tidskrift, Kemi och Bergsvetenskap, **1915**, 19. Die Verwendung von Calcium- oder Magnesiumchlorat als Ausgangsmaterial ist auch nicht zu empfehlen, da die zerfließlichen Calcium- und Magnesiumsalze sich nur sehr schwer vollständig entfernen lassen. Deshalb geht man in der Praxis immer von Natriumperchlorat aus, das mit $(NH_4)Cl$ oder $(NH_4)_2SO_4$ umgesetzt wird. Zur Vermeidung

eines Gehaltes an explosivem Ammoniumchlorat ist darauf genau zu achten, daß die Elektrolyse des Natriumchlorats bis zu vollständiger Überführung in Perchlorat getrieben wird. Da die Löslichkeit des Natriumchlorids sehr wenig, die des Ammoniumperchlorats aber sehr erheblich mit der Temperatur ansteigt, ist eine Trennung der Salze durch stufenweise Krystallisation möglich. Nach CARLSON (*A. P.* 985 724) wird in Trollhättan in Schweden mit dem billigeren Ammoniumsulfat gearbeitet. Durch Einengen im Vakuum in beschränktem Temperaturabschnitt 22—27° wird erst anhydrisches Na_2SO_4 abgeschieden und dann das Ammoniumperchlorat durch Verdampfen der nunmehr fast sulfatfreien Lösung. Das Ammoniumperchlorat krystallisiert sowohl in langen, speerähnlichen Krystallen, als auch in kurzen Pfeilen, die mehrere Zentimeter lang werden können, und dies besonders aus chloridhaltigen Mutterlaugen. Die Krystalle sind nicht zerfließlich. Auch in anderer Hinsicht unterscheiden sich die Eigenschaften des Perchlorats vorteilhaft von denen des Chlorats. So ist das Salz sehr unempfindlich gegen Schlag und gegen Säuren beständig; es wird nur von Königswasser angegriffen, das bei längerem Kochen freie Überchlorsäure hinterläßt. Durch Erhitzen auf höhere Temperatur sowie durch Initialzündung kann es zur Explosion gebracht werden, obwohl es als ein schwacher und wenig brisanter Sprengstoff anzusehen ist. Sein höherer Sauerstoffgehalt und seine Beständigkeit sowie seine Eigenschaft, sich ohne Hinterlassung eines festen Rückstandes, also lediglich unter Bildung gasförmiger Produkte zu zersetzen, machen das Ammoniumperchlorat zu einem der wertvollsten Rohstoffe der Chloratsprengstoffindustrie (s. Explosivstoffe).

t	*D*	*g/l*	*g*/100 *g* Wasser
0°	1,059	115,63	12,39
10°	1,081	162,72	17,72
20°	1,098	208,45	23,43
30°	1,115	255,99	29,79
40°	1,128	305,77	37,18
50°	1,145	351,55	44 29
60°	1,158	390,50	51,55
70°	1,171	432,80	58,63
80°	1,193	481,86	67,76
90°	1,205	521,75	76,22
100°	1,216	570,06	83,25
107° (*Kp*)	1,221	591,15	93,86

Löslichkeit und *Vol.-Gew.* der Lösungen des $(NH_4)ClO_4$ (vgl. Abb. 91).

Bariumperchlorat krystallisiert gewöhnlich als $Ba(ClO_4)_2 \cdot 3 H_2O$, daneben auch als $Ba(ClO_4)_2$ und $Ba(ClO_4)_2 \cdot H_2O$. Es wird sowohl durch Umsetzung von $NaClO_4$ mit $BaCl_2$ als auch durch Elektrolyse von $Ba(ClO_3)_2$, die mit befriedigender Stromausbeute ausgeführt werden kann, gewonnen (vgl. WINTELER, *Chem.-Ztg.* 22, 89 [1898]).

Die Löslichkeit ist wegen der Neigung zur Übersättigung sehr schwer zu bestimmen. Die große Löslichkeit und das hohe *Vol.-Gew.* der Lösung, 758 *g* pro 100 *g* Wasser bzw. $D = 2{,}230$ und *Kp* 140° der gesättigten Lösung, sind besonders zu bemerken.

Das Salz $Ba(ClO_4)_2 \cdot 3 H_2O$ hat ein *spez. Gew.* von 2,74 und zerfließt sehr leicht. Bei 400° beginnt die Zersetzung unter Sauerstoffentwicklung. Das Bariumperchlorat ist von Bedeutung als Rohstoff zur Herstellung anderer Perchlorate und der freien Überchlorsäure.

t	*D*	*g/l*	*g*/100 *g* Wasser
0°	1,782	1200	206
20°	1,912	1420	289
40°	2,009	1570	358
60°	2,070	1680	432
80°	2,114	1760	497
100°	2,155	1830	564
120°	2,195	1900	645
140°	2,230	1970	758

Löslichkeit und *Vol.-Gew.* der Lösungen von $Ba(ClO_4)_2$ (vgl. Abb. 91).

Chromhydroxyd gibt mit Überchlorsäure komplexe Verbindungen, in denen weder Cr' noch ClO_4' mit gewöhnlichen Reagenzien nachgewiesen werden können.

Kaliumperchlorat, $KClO_4$, wird durch Ausfällung mit KCl aus $NaClO_4$-Lösungen gewonnen.

Auf der Schwerlöslichkeit des Kaliumperchlorats beruht die bekannte Bestimmungsmethode für Kalium. Gefrierpunkt der gesättigten Lösung —0,5°, *Kp* 104,5°. Bei höherer Temperatur zersetzt sich das Salz unter Sauerstoffentwicklung.

Das Kaliumperchlorat ist an der Luft beständig.

t	D	g/l	$g/100\,g$ Wasser
0°	1,007	7,9	0,79
10°	1,009	13,6	1,37
20°	1,011	18,0	1,80
30°	1,016	32,3	3,28
40°	1,022	46,9	4,81
50°	1,026	62,9	6,53
60°	1,033	83,1	8,71
70°	1,039	103,0	11,00
80°	1,053	134,8	14,78
90°	1,061	161,7	17,98
100°	1,067	185,0	20,98

Löslichkeit und *Vol.-Gew.* der Lösungen von $KClO_4$ (vgl. Abb. 91).

Da es stärker oxydierend wirkt als das Kaliumchlorat, ohne so gefährlich zu sein, kann es dieses mit Vorteil ersetzen, ist aber selbstverständlich viel teurer. Es kann für die Herstellung von Phosphoroxychlorid aus PCl_3 benutzt werden (*B.* **34**, 2162 [1901]).

t	D	g/l	$g/100\,g$ Wasser
15°	1,666	1076	182,4
50°	1,731	1234	246,1
143°	1,789	1414	382,8

Löslichkeit und *Vol.-Gew.* der Lösungen von $NaClO_4$ (vgl. Abb. 91).

Magnesiumperchlorat, $Mg(ClO_4)_2 \cdot 7\,H_2O$, durch Lösen von MgO in verdünnter $HClO_4$ hergestellt, bildet nadelförmige, leicht lösliche, bei 145–147° schmelzende Krystalle. Durch Erhitzen auf 170° verliert es sein Krystallwasser und geht in $Mg(ClO_4)_2$ über, das bei 250° beständig ist. Wasserfreies $Mg(ClO_4)_2$ ist als Trockenmittel an Stelle von P_2O_5 vorgeschlagen. Es kommt ihm an Wirksamkeit gleich, läßt sich aber leicht wieder entwässern (H. H. Wilhard und G. F. Smith, *Journ. Amer. chem. Soc.* **44**, 2254 [1922]; ferner *Journ. biol. Chemistry* **73**, 69).

Natriumperchlorat, $NaClO_4 \cdot H_2O$, Darstellung s. o.

Bei Temperaturen unter 50° krystallisiert das Salz als $NaClO_4 \cdot H_2O$ in flachen, dünnen und spröden rhombischen Nadeln. Die Krystallaggregate können bis über 1 *m* groß werden. Auch bei sehr hohem Vakuum gibt es bei 60° nicht das Krystallwasser ab. In der Luft erhitzt, verliert es das Krystallwasser bei etwa 200°, ohne vorher zu schmelzen. Bei weiterem Erhitzen geht Sauerstoff weg (s. o.). Bei Temperaturen über 52,75° scheidet sich anhydrisches Salz, $NaClO_4$, ab.

Natriumperchlorat ist im Gegensatz zum Kaliumsalz sehr zerfließlich und findet deshalb keine direkte, praktische Verwendung. Als Ausgangsmaterial zur Herstellung der anderen Perchlorate ist es aber von großer Bedeutung.

Quecksilber gibt mit Überchlorsäure sowohl neutrale, wie basische und komplexe Salze.

Silberperchlorat, $AgClO_4 \cdot 2\,H_2O$, ist sehr leicht löslich.

Von den anderen Perchloraten sind $Co(ClO_4)_2 \cdot 7\,H_2O$, $Ni(ClO_4)_2 \cdot 7\,H_2O$ und $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ ziemlich beständig an der Luft. Die übrigen Metallperchlorate sind alle sehr zerfließlich.

Analytisches. Die Perchlorate lassen sich nur schwer zu Chloriden reduzieren. Auf trockenem Wege erfolgt dies glatt beim Erhitzen mit Salmiak. In Lösung lassen sich die Perchlorate mit Titanosulfat reduzieren, wonach Cl nach Volhard bestimmt werden kann. Es soll dabei so viel Ammoniumferrosulfat zugesetzt werden, daß der Überschuß an Titanosulfat zu Titanisulfat oxydiert wird (König, *Ztschr. anorg. allg. Chem.* **48**, 120 [1921]). Es ist auch zu bemerken, daß anwesendes Chlorat zuerst reduziert werden muß. – Perchlorat kann mit Nitron ausgefällt und bestimmt werden, wenn Chlorat und Nitrat abwesend sind. – Geringe Mengen von Perchlorat, wie z. B. in Chilesalpeter, können durch Fällung mit Methylenblau bestimmt werden (Hofmann, *B.* **58**, 2748 [1925]). *G. Angel, J. Gelhaar.*

Statistik[1]**:**

Deutschland:

	Chlorsaures Kali, nicht in Hülsen oder Kapseln. Einfuhr: dz	Einfuhr: 1000 RM.	Ausfuhr: dz	Ausfuhr: 1000 RM.	Chlorsaures Natron. Einfuhr: dz	Einfuhr: 1000 RM.	Ausfuhr: dz	Ausfuhr: 1000 RM.
1922	326	–	95 294	–				
1923	1	0	133 843	5 100				
1924	662	41	114 332	4 148				
1925	739	47	158 773	6 643	–	—	2 886	125[4]
1926	1 481	95	195 103[2]	8 956[2]	558	23	21 035[5]	878[5]
1927	385	23	163 369[3]	6 935[3]	2 334	97	33 027[6]	1 362[6]

[1] Bearbeitet von Schaub.
[2] Außerdem 1926 Reparationslieferungen: 7 046 *dz* im Werte von 365 000 RM.
[3] 1927 einschließlich Reparationslieferungen: 2 800 *dz* im Werte von 134 000 RM.
[4] Erst ab 1. Oktober 1925 gesondert nachgewiesen.
[5] Außerdem 1926 Reparationslieferungen: 1 692 *dz* im Werte von 73 000 RM.
[6] 1927 einschließlich Reparationslieferungen: 566 *dz* im Werte von 27 000 RM.

Belgien:

	Chlorate d'ammoniaque. t	1000 Fr.	Chlorate de potasse. Einfuhr[1]: t	1000 Fr.	Chlorate de soude, de baryte et autres. t	1000 Fr
1925	47	235	897	2 013	31	92
1926	162	548	1 243	4 740	106	475
1927	1 126	2 510	952	4 270	88	400

Finnland:

	Kaliumklorat. Einfuhr: dz	1000 Fmk.	Ausfuhr: dz	1000 Fmk.	Natriumklorat. Einfuhr: dz	1000 Fmk.
1923	1 683	618	8 741	3 600	11	6
1924	1 872	621	9 228	3 500	0	0
1925	649	258	18 423	7 523	14	6
1926	1 409	634	11 591	4 895	517	208
1927	969	430	11 953	5 842	9	6

Frankreich[2]:

	Chlorates de baryte, de potasse et de soude. Einfuhr: dz	1000 Fr.	Ausfuhr: dz	1000 Fr.	Perchlorates d'ammoniaque et autres Einfuhr: dz	1000 Fr.	Ausfuhr: dz	1000 Fr
1922	14 846	2 683	3 059	468	61	15	283	82
1923	21 623	3 784	7 516	1 255	72	20	80	25
1924	40	5	26 281	4 971	15	5	1 352	375
1925	551	84	15 805	3 889	11	5	21	7
1926	2 520	731	19 120	6 820	—	—	530	335
1927	10	5	51 588	13 880	77	31	2 421	1 209

Großbritannien:

	Potassium chlorate. Einfuhr: Cwts.	£	Ausfuhr: Cwts.	£	Sodium chlorate. Einfuhr: Cwts.	£	Ausfuhr: Cwts.	£
1922	18 383	36 216	3 423	8 359	5 976	7 692	107	205
1923	23 845	35 841	2 804	5 906	12 324	14 553	166	271
1924	20 816	27 856	3 409	7 328	15 540	17 066	25	105
1925	24 455	34 052	4 042	7 762	15 323	17 229	781	1 058
1926	19 549	27 660	2 078	4 358	16 028	20 588	464	588

Italien:

	Clorati e perclorati, di potassio, di sodio e di ammonio. Einfuhr: dz	1000 Lire	Ausfuhr: dz	1000 Lire
1922	2 431	982	13 657	2 281
1923	1 179	231	14 020	3 083
1924	1 112	197	1 817	618
1925	6 334	2 026	367	185
1926	7 692	2 723	68	36
1927	4 850	1 870	1 192	323

Schweden:

	Chlorate und Perchlorate. Einfuhr: t	1000 Kr.	Ausfuhr: t	1000 Kr.
1922	—	—	1 946	—
1923	10	5	2 360	1 144
1924	355	158	1 996	918
1925	310	118	2 488	1 127
1926	207	92	3 466	1 573
1927	960	342	3 738	1 593

Spanien: Die Einfuhr von Natrium- und Kaliumchlorat ist unbedeutend. Im ersten Halbjahr 1927 wurden ausgeführt:

105 *dz* Kaliumchlorat im Werte von 11 000 Pes.
2318 „ Natriumchlorat „ „ „ 239 000 „

Vereinigte Staaten von Nordamerika[3]:

	Chlorate and perchlorate of potash[4]. 1000 lbs.	$	Sodium chlorate[5]. 1000 lbs.	$	Ammonia perchlorate 1000 lbs.	$
1922	2 570	112 188	1 368	58 348	267	15 441
1923	13 498	569 399	1 333	49 352	1 120	37 234
1924	7 521	310 643	719	28 885	51	3 134
1925	5 551	202 014	741	26 418	45	4 096
1926	12 111	430 883	1 954	69 897	24	1 967
1927	13 392	495 741	1 529	55 237	14	782

[1] Ausfuhr unbedeutend.

[2] Nach *Chem. Ind.* **1927**, 84 verbraucht Frankreich: 250 *t* $KClO_3$ in der Zündholzindustrie, je 50 *t* für Feuerwerkerei und Zeugdruck. 2000 *t* Natriumchlorat für Sprengstoffe, 1000 *t* für Unkrautvertilgung und 400 *t* für Zeugdruck.

[3] Einfuhr, Ausfuhr nicht besonders nachgewiesen.

[4] Die Zahlen der Jahre 1925 und 1926 beziehen sich nur auf Chlorate of potash; es wurden außerdem eingeführt an Perchlorate of potash:

1925 . . . . 2 653 237 lbs. im Werte von 131 994 $
1926 . . . . 425 802 „ „ „ „ 28 701 „

[5] Die Eigenproduktion der Vereinigten Staaten von Amerika ist etwa 3000 *t* (*Chem. Ind.* **1926, 958**).

Literatur: JURISCH, Das chlorsaure Kalium. Berlin 1888. – J. B. C. KERSHAW, Die elektrolytische Chloratindustrie. Halle a. S. 1905. — F. FOERSTER, Elektrochemie wässeriger Lösungen. Leipzig 1922. – J. BILLITER, Technische Elektrochemie. Bd. II, Halle a. S. 1924; Die technische Chloralkalielektrolyse, Dresden und Leipzig 1924. — A. J. ALLMAND, The Principles of Applied Electrochemistry. London 1924; GMELINs Handbuch der anorganischen Chemie, 9. Aufl., Systemnummer 6 *Chlor* [1927]. – Außer den in diesen Werken angegebenen älteren Abhandlungen, die oben im Text zum größten Teil zitiert worden sind, seien folgende neuere erwähnt: BETTS und SHERRY, Experiments on the Manufacture of Chlorates and Hypochlorites with a View to high Current Efficiency. *Journ. Amer. chem. Soc.* **29**, 340 [1907]. – BIRGER CARLSON, Den elektrolytiska kloratindustrien, Klason-Festskrift, Stockholm 1909; Om klorater och perklorater, ebenda. – E. und O. MÜLLER, Die Geschwindigkeit der chemischen Chloratbildung, Festschrift W. NERNST, 319 [1911]; CLARENS, The spontaneous Transformation of Hypochlorites to Chlorates and of Hypobromites to Bromates, *Compt. rend. Acad. Sciences* **157**, 216 [1911]. – ANON, A new French Chlorate and Perchlorate Plant. *Met. and chem. Eng.* **10**, 716 [1911]. – MÜLLER und KOPPE, Einfluß der Stromkonzentration bei der elektrolytischen Chloratbildung. *Ztschr. Elektrochem.* **17**, 421 [1911]. – BENNET und MACK. Elektrolytic Formation of Perchlorate. *Journ. Amer. Electrochem. Soc.* **29**, 323 [1916]. – WILLIAMS, *Trans. Far. Soc.* **15**, 134 [1920]. – E. BLAU und R. WEINGAND, Notizen über die Erzeugung von $KClO_4$. *Ztschr. Elektrochem.* **27**, 1 [1921]. – KNIBBS und PALFREEMAN, The Theory of Elektrochemical Chlorate and Perchlorate Formation. *Trans. Far. Soc.* **1921**, Part II, S. 402. – PAMFILOW, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **41**, A. 750 [1922]. – GRUBE und PFUNDER, Die elektrolytische Darstellung der Alkalichlorate an Anoden aus Eisenoxydoxydul. *Ztschr. Elektrochem.* **29**, 150 [1923]; Die Verwendung verchromter Kathoden bei der elektrolytischen Darstellung der Chlorate. Ebenda **30**, 67 [1924]. – HOWARD, *Trans. Amer. Electrochem. Soc.* **43**, 51 [1923]. – LIEBREICH, Bemerkung zur vorstehenden Arbeit. *Ztschr. Elektrochem.* **30**, 344 [1924]. – F. FOERSTER, The Electrolysis of Hypochlorite Solutions. *Trans. Amer. elektrochem. Soc.* **46**, 23 [1924]. – J. BILLITER, *Monatsh. Chem.* **41**, H. 4 [1920]; Wiener Akad. Ber. **129**, H. 4 [1920]. – G. ANGEL, Economics of Potassium Chlorate Production. *Chem. and Met. Eng.* **34**, 288 [1927]; Die Wirtschaftlichkeit der Kaliumchloraterzeugung. *Chem.-Ztg.* **51**, 619 [1927]; **52**, 94 [1928]. – Chloratzelle: *Chem.-Ztg.* **51**, 81 [1927]. *G. Angel.*

Chlorbenzaldehyde s. Benzaldehyd (Bd. **II**, 209).

Chlorbenzoesäuren s. Benzoesäure (Bd. **II**, 231).

Chlorbenzole s. Benzolabkömmlinge (Bd. **II**, 268).

Chlorbleichlaugen ist die Bezeichnung für Bleichflüssigkeiten, die Hypochlorite in Lösung enthalten. Über das Geschichtliche vgl. Bleicherei (Bd. **II**, 478) und auch Chlorkalk (Bd. **III**, 332).

Technisch wichtig sind nur Laugen, welche Calcium- und Natriumhypochlorit enthalten. Während die ersteren ausschließlich auf rein chemischem Wege gewonnen werden, stellt man Natriumhypochloritlaugen meist durch Elektrolyse her. In neuerer Zeit ist versucht worden, an Stelle der Chlorbleichlaugen das Natriumsalz des p-Toluolsulfochloramins einzuführen (s. Aktivin, Bd. **I**, 192); jedoch scheint die Bleichwirkung geringer zu sein als die des Chlorkalkes (s. HALLER, Deutsch. Färberkal. **1927**, 116).

Rein chemisch gewonnene Bleichflüssigkeiten.

I. Chlorkalklösung. Am einfachsten gewinnt man Bleichlaugen durch Lösen von Chlorkalk (s. d., Bd. **III**, 332) in Wasser. Um Zersetzung des Chlorkalks zu vermeiden, muß die Lösung in der Kälte bereitet werden.

Mit wenig Wasser angerührt, erhitzt er sich und gibt einen steifen Brei. Mit 5 Tl. Wasser ergibt er eine Lösung von 14 – 16° *Bé.* Mit 20 Tl. Wasser lassen sich praktisch die wirksamen Bestandteile herausziehen; es hinterbleibt ein Rückstand, der aus kohlensaurem Calcium, Ätzkalk und tonigen Verunreinigungen, aber auch noch aus Doppelverbindungen des Ätzkalks mit Calciumhypochlorit besteht. Diese letzten schwer löslichen Doppelverbindungen auszuziehen, lohnt sich nicht mehr. Auf der anderen Seite stehen sie oft der Verwendung des Abfallschlamms zu Düngezwecken hindernd im Wege. Nach LUNGE und SCHÄPPLI (*Chemische Ind.* **1881**, 289) war Chlorkalkschlamm folgendermaßen zusammengesetzt:

Calciumhydroxyd, $Ca(OH)_2$	59,28%
Calciumcarbonat, $CaCO_3$	27,81%
Calciumhypochlorit, $CaOCl_2$	5,98%
Tonerde, Eisenoxyd, $(Al, Fe)_2O_3$	1,00%
Wasser	5,42%

Zum Auflösen des Chlorkalks dienen mechanische Vorrichtungen (Abb. 93 und 94). Das Entleeren des Fasses von Hand ist für den bedienenden Arbeiter gesundheitsschädlich, da der eingeatmete Chlorkalkstaub die Atmungswege angreift. Vorzuziehen ist daher eine Vorrichtung, bei der das Chlorkalkfaß in einer Kippvorrichtung über dem Auflösegefäß in einer staubdichten Kammer eingespannt und von außen durch Drehen einer Handkurbel entleert wird.

Der Chlorkalkauflöser von C. G. HAUBOLD JUN., Chemnitz (Abb. 93), besteht aus einer durchlochten, stark verzinnten und verbleiten Trommel, die sich in einem schmiedeeisernen Kasten dreht. Im Trommelmantel ist ein Deckel zum Einfüllen des Chlorkalks, im Kasten zwei verbleite Ablaßhähne, die in verschiedener Höhe angebracht sind, damit der Bodensatz nicht mit zum Abfluß gelangt.

In Papierfabriken (s. Holzzellstoff), die größeren Bleichlaugenbedarf aufweisen, löst man den Chlorkalk gewöhnlich in (manchmal ausgekachelten) Betongefäßen auf (Abb. 94), deren Unterteil halbkreisförmigen Querschnitt besitzt, und befördert die Auflösung durch Rührarme, welche auf einer horizontalen drehbaren Welle befestigt sind. Nach erfolgter Auflösung stellt man das Rührwerk ab, läßt absitzen und zieht die klare Lauge ab.

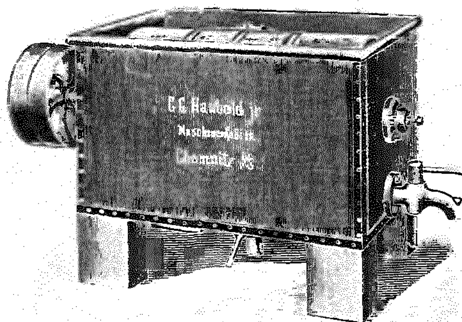


Abb. 93.

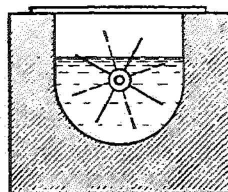


Abb. 94.

Chlorkalkauflöser.

Starke Chlorkalklösungen sind grünlichgelb, Verunreinigungen durch Eisen und Mangan geben sich durch eine rotgelbe bzw. violettrote (Bildung von Übermangansäure!) Färbung zu erkennen.

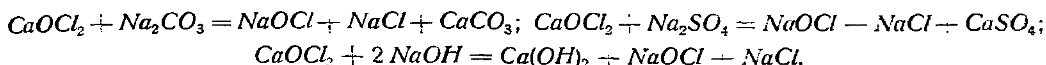
Je mehr Wasser zum Lösen verwendet wird, umsomehr Ätzkalk wird mitgelöst, umso langsamer bleicht die Lösung. Die alkalische Reaktion läßt sich nach Versuchen von RISTENPART unbeschadet der Gegenwart der bleichenden unterchlorigen Säure recht gut durch Titration mit Schwefelsäure unter zeitweiligem Tüpfeln auf Phenolphthaleinpapier ermitteln. FÖRSTER und JORRE (*Ztschr. anorgan. Chem.* **23**, 181) empfehlen, die unterchlorige Säure vor der Titration durch Wasserstoffsuperoxyd zu beseitigen.

Um die unvermeidlichen Chlorverluste bei der Herstellung, dem Transport, der Lagerung und der Auflösung des Chlorkalks und die Unannehmlichkeiten des Lösens zu umgehen, stellen große Bleichereien vielfach die Chlorkalklösungen an Ort und Stelle durch Einleiten von Chlor, das sie entweder selbst elektrolytisch erzeugen („indirekte elektrolytische Bleiche") oder in eisernen Bomben oder Kesselwagen beziehen, in dünne Kalkmilch her (vgl. *D. R. P.* 368 736 der DEUTSCHEN SOLVAY-WERKE, Bernburg, *Chem.-Ztg.* **1928**, 11, ferner Abb. 104, Bd. **III**, 318, und Calciumhypochlorit, Bd. **III**, 44).

II. Natriumhypochlorit (Chlorsoda, Chlorlauge). Natriumhypochlorit, in reinem Zustande nach MUSPRATT und SMITH (*Journ. Soc. chem. Ind.* **1898**, 1100; **1899**, 210) $NaOCl + 6H_2O$, kann nur in Form einer wässerigen chloridhaltigen Lösung technisch hergestellt werden. (Die Versuche, es in fester Form zu gewinnen, vgl. *D. R. P.* 389 160, 422 725, 433 521, 436 631, konnten bisher noch keinen Erfolg aufweisen.) Es wurde 1820 von LABARRAQUE an Stelle des teureren Kaliumhypochlorits empfohlen. Es läßt sich nach 3 Methoden gewinnen:

1. durch Umsetzung von Chlorkalk mit Natriumsulfat, -carbonat oder -hydroxyd,
2. durch Einleiten von Chlor in Natronlauge oder Sodalösung,
3. durch Elektrolyse von Kochsalzlösung.

Die erste Methode ist in den Bleichereien gut eingeführt und beruht auf einer der Gleichungen:



$$CaOCl_2 + Na_2CO_3 = NaOCl + NaCl + CaCO_3;\quad CaOCl_2 + Na_2SO_4 = NaOCl + NaCl + CaSO_4;$$

$$CaOCl_2 + 2\,NaOH = Ca(OH)_2 + NaOCl + NaCl.$$

1. *a)* Man löst z. B. 1 Tl. Chlorkalk in 12 Tl. Wasser und fügt 2 Tl. Krystallsoda, in 4 Tl. Wasser gelöst, hinzu. Nach dem Absitzen des Calciumcarbonats wird die klare Lösung, die neben *NaOCl* stets Natriumchlorid enthält, abgehebert und zum Bleichen von Baumwolle, Cellulose u. s. w., überhaupt überall da, wo es auf eine weiche, kalkfreie Faser ankommt, verwendet.

b) Der sich bei der Umsetzung von Chlorkalk mit Glaubersalz ausscheidende Schlamm von Calciumsulfat setzt sich nicht so gut ab wie Calciumcarbonat, ist auch etwas löslich; doch ist das Arbeiten nach dieser Methode insofern angenehm, als ein Überschuß an Glaubersalz die Bleichlauge im Gegensatz zur Soda nicht alkalisch macht.

L. M. BULLIER und L. NAQUENNE stellen nach dem *D. R. P.* 145 745 eine feste Hypochloritmasse her, indem sie Chlorkalk mit krystallisiertem Glaubersalz umsetzen. Z. B. werden 60 Tl. Chlorkalk mit 40 Tl. gepulvertem krystallisierten Natriumsulfat gemischt und in Formen gepreßt. Das Produkt eignet sich zur Herstellung *konz.* Lösungen von Natriumhypochlorit.

c) Die Umsetzung von Chlorkalk mit Ätznatron liegt der Darstellung des in französischen und elsässischen Bleichereien angewendeten „Chlorogène" von LEBLOIS, PICENI & CO. zugrunde. Die Lösung enthält etwa 10% wirksames Chlor. Ihre Gestehungskosten sind infolge der Verwendung des teuren Ätznatrons höher, ihre Bleichwirkung infolge des Gehalts an Ätzkalk geringer, und nur ihre Haltbarkeit dürfte eben dieses Gehalts wegen besser sein.

Die nach einer der beschriebenen Methoden hergestellte Chlorsodalösung ist der gleichen Zersetzung unterworfen wie Chlorkalklösung. Die Zersetzungsgeschwindigkeit pflegt noch größer zu sein, wenn es an dem schützenden Gehalt an Ätzkalk oder Ätznatron fehlt. Bei der Umsetzung mit Soda wirkt ein Gehalt an Bicarbonat besonders nachteilig ein. KIND (Das Bleichen von Pflanzenfasern, S. 87) fand folgende Zersetzungsgeschwindigkeiten:

	Chlorkalklösung			Chlorkalkmilch		
	gefällt mit					
	Na_2CO_3	$^1/_2\,Na_2CO_3$ $^1/_2\,NaHCO_3$	$NaHCO_3$	Na_2CO_3	$^1/_2\,Na_2CO_3$ $^1/_2\,NaHCO_3$	$NaHCO_3$
g Cl in 1 *l*	15,07	8,15	10,28	17,73	18,08	12,97
Nach 1 Tag	14,89	6,27	7,90	17,73	15,60	9,38
Nach 3 Tagen	13,83	4,60	5,10	17,73	8,62	6,13
Nach 5 Tagen	11,16	2,38	2,87	17,73	5,74	3,72
Verlust in %	25,97	70,75	72,08	–	68,26	71,32

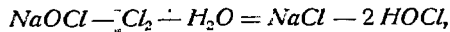
Die 1. und 4. Spalte zeigen den großen Unterschied in der Zersetzlichkeit zwischen aus Chlorkalklösung und aus Chlorkalkmilch hergestellter Bleichlösung. Letztere enthält freies Alkali.

2. Die zweite Herstellungsmethode der Chlorsoda durch Einleiten von Chlor in Natronlauge (oder Sodalösung) ist zwar die älteste, hat sich aber in die Bleichereien erst einzuführen vermocht, als man allgemeiner dazu übergegangen ist, Chlor im eigenen Betriebe durch Elektrolyse zu gewinnen oder es als flüssiges Chlor in Stahlbomben zu einem billigen Preise zu beziehen. Auch heute noch ist diese Darstellung nur unter fachmännischer Aufsicht zu einem guten Ende zu führen. Es muß dafür gesorgt werden, ziemlich genau das Quantum Chlor einzuleiten, das durch die stöchiometrischen Verhältnisse der Reaktionsgleichung gegeben ist:



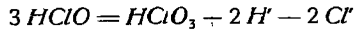
$$2\,NaOH + Cl_2 = NaOCl + NaCl + H_2O.$$

Wird zu wenig Chlor eingeleitet, so verlangsamt das übrigbleibende Ätznatron die Bleichwirkung in nachteiliger Weise; wird aber zu viel eingeleitet, so bildet sich freie unterchlorige Säure nach der Gleichung:



$$NaOCl + Cl_2 + H_2O = NaCl + 2\,HOCl,$$

und die Lösung zersetzt sich binnen kurzem, weil die freie unterchlorige Säure die Chloratbildung nach der Gleichung:



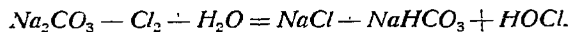
$$3\,HClO = HClO_3 + 2\,H' + 2\,Cl'$$

sehr stark beschleunigt. Verdünnt man das Chlorgas vor dem Einleiten mit dem 10—100fachen Volumen Luft, so vermeidet man die schädliche Erhitzung.

Aus den angeführten Gründen muß das Einleiten von Chlor rechtzeitig unterbrochen werden; außerdem aber muß selbstverständlich die beträchtliche Reaktionswärme durch Kühlung abgeführt werden, soll nicht durch die Temperatursteigerung die Chloratbildung ebenfalls eingeleitet werden (vgl. NUSSBAUM und EBERT, Beiträge zur Papierstoffbleiche. *Papierfabrikant* **1907**, 174).

Die DEUTSCHEN SOLVAY-WERKE-A.-G. in Bernburg leiten nach ihrem *D. R. P.* 273 795 Chlorgas und Natronlauge gleichzeitig in fertige Bleichlauge. Das neu gebildete Hypochlorit wird dauernd abgeführt. In dem *D. R. P.* 274 871 sucht die gleiche Firma einerseits möglichste Abkühlung, andererseits weitestgehend Durchführung der Reaktion dadurch zu erreichen, daß Chlor und Natronlauge am unteren Ende einer Kühlschlange eintreten und die fertige Bleichlauge oben abfließt. In 1^h kann man so aus 10 *kg* Chlorgas und 90 *l* Natronlauge (131 *g* $NaOH$ in 1 *l*) 98 *l* Chlorlauge mit 100 *g* wirksamem Chlor in 1 *l* herstellen.

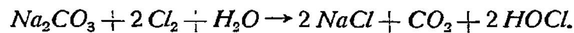
Chlor in Sodalösung einzuleiten, ist nicht ohne weiteres angängig, da das gesamte wirksame Chlor in Form freier unterchloriger Säure auftreten würde nach der Gleichung:



$$Na_2CO_3 + Cl_2 + H_2O = NaCl + NaHCO_3 + HOCl.$$

Infolgedessen würde bereits bei der Herstellung ein bedeutender Verlust durch Chloratbildung eintreten. Um dies zu verhindern, leiten die DEUTSCHEN SOLVAY-WERKE-A.-G. in Bernburg nach ihrem *D. R. P.* 234 838 Chlor in eine Mischung von Natronlauge und Soda. Sie erhalten so eine Lösung, die $NaOCl$, $NaCl$, $NaHCO_3$ und $HOCl$ enthält. Hierbei ergibt sich die überraschende Tatsache, daß solche Lösungen trotz ihrer durch die Gegenwart freier unterchloriger Säure bedingten starken Bleichwirkung eine jedenfalls durch den Gehalt an Natriumcarbonat hervorgerufene vorzügliche Haltbarkeit besitzen. Eine von RISTENPART untersuchte derartige Chlorlauge, $46{,}4^0$ *Bé* stark, enthielt $NaOCl$, entsprechend 57,8 *g* Cl, 8,9 *g* Na_2CO_3 und 2,2 *g* $NaHCO_3$ in 1 *l*. Weitere Versuche haben bestätigt, daß ätzalkalische $NaOH$-haltige Hypochloritlösungen zwar haltbarer sind, aber auch langsamer bleichen, wohingegen sodaalkalische, Na_2CO_3-haltige Hypochloritlösungen haltbarer sind und doch ebensogut bleichen wie neutrale.

Nach ihrem *D. R. P.* 306 193 will aber die gleiche Firma gefunden haben, daß durch Einleiten der doppelten Chlormenge eine haltbare, aber sehr langsam bleichende Lösung erhalten wird:



$$Na_2CO_3 + 2\,Cl_2 + H_2O \rightarrow 2\,NaCl + CO_2 + 2\,HOCl.$$

Mischt man diese Lösung mit der mit der einfachen Menge Chlor nach der ersten Gleichung erhaltenen oder, was auf dasselbe hinauskommt, leitet man zwischen der einfachen und doppelten Menge Chlor ein, so soll man eine gut bleichende Flüssigkeit erhalten. Diese kann aber nicht versandt, sondern muß sofort für den Verbrauch verdünnt werden. Auch greift sie Bleirohre unter Bildung von Bleisuperoxyd an (s. auch WOLDE, *Chem.-Ztg.* **1928**, 11). Auch nach dem *D. R. P.* 207 258 von VOGTHERR und KNORR wird Chlor in Sodalösung eingeleitet unter Bedingungen, die Natriumbicarbonat dem Natriumhypochlorit beigesellen.

Die Chlorlauge von *Griesheim*, 20^0 *Bé*, enthält nach KIND 110 *g* wirksames Chlor, 90 *g* Kochsalz, 3 *g* Ätznatron und 1—10 *g* Soda in 1 *l*.

Elektrolytisch gewonnene Bleichlösungen.

Statt Chlorgas auf Kalkmilch, Soda, Ätznatron u. s. w. einwirken zu lassen, kann man die bei der Kochsalzelektrolyse in äquivalenten Mengen in Freiheit gesetzten Elektrolysenprodukte: Chlor und Ätznatron im Maße ihrer Entstehung in Wechselwirkung miteinander treten lassen und Lösungen gewinnen, welche neben

unzersetztem Kochsalz Natriumhypochlorit enthalten („direkte Hypochloritherstellung").

Der erste, ernster zu nehmende Anstoß, diesen Weg zu betreten, ging von HERMITE aus (*D. R. P.* 30790 [1883], 32103 [1884]). Seine Versuche wirkten anregend, sie führten aber zu keiner praktischen Lösung. Von anderen fortgesetzt, unter denen CORBIN und vor allem KELLNER zu nennen sind, lieferten sie nach 1896 die ersten guten technischen Resultate. Man versuchte dabei zunächst, die Bleichflüssigkeit im Bleichtroge oder sogar auf dem Bleichgute selbst zu erzeugen (daher rührt wohl auch der Name „elektrolytische Bleiche" her, welcher für die elektrolytische Hypochloritherstellung noch immer beibehalten wird); doch zeigte es sich bald, daß dies nicht rationell ist, weil Fasern, Appreturmittel u. s. w. aus den Geweben in die Lösung gelangen und dort nutzlos Hypochlorit verbrauchen, weil die Salzkonzentration in der Lösung zu niedrig gehalten werden muß u. s. w. Grundsätzlich wird deshalb die Bleichlauge gesondert hergestellt.

Die Theorie der elektrolytischen Hypochloritbildung ist von WOHLWILL, OETTEL, besonders aber von F. FÖRSTER und seiner Schule, E. MÜLLER klargelegt und von ABEL in einer Monographie zusammenfassend dargestellt worden.

Für die Vorgänge, welche bei der Elektrolyse von Kochsalzlösung – allerdings jeweilig normale Konzentrationen vorausgesetzt – eintreten können, findet man nachstehende Stufenfolge:

1,29 *V* elektrochemische Bildung von Chlorat aus Hypochlorit.

1,43 *V* elektrochemische Bildung von Chlorat aus Chlorid.

1,67 *V* Wasserzersetzung unter Entladung der OH'-Ionen mit Berücksichtigung der Überspannung an Platin.

1,71 *V* elektrochemische Bildung von Hypochlorit aus Chlorid.

1,98 *V* Chloridzerlegung (praktisch erst bei 2,3 *V*, weil die Kathodenumgebung sich mit OH'-Ionen anreichert).

Etwa 2,29 *V* Chloratzerlegung.

Von vorneherein liegen demnach die Bedingungen für die Hypochloritbildung gar nicht günstig, aber auch bei der rein chemischen Einwirkung von Chlorgas auf Ätzalkalilösungen ist die Hypochloritbildung den gleichen Faktoren gegenüber, der Wasserzersetzung und der Chloratbildung, im Nachteil. Daß sich trotzdem Hypochlorit als Hauptprodukt bilden läßt, entspricht der OSTWALDschen Regel, daß bei allen Vorgängen nicht gleich der beständigste Zustand erreicht wird, sondern meist erst der nächstliegende, welcher unter den möglichen Zuständen der wenigst beständige ist. Zum andern wird die elektrolytische Hypochloritbildung durch die Überspannung ermöglicht, welche sich an den Elektroden der Sauerstoffentwicklung entgegensetzt; da diese an Platin größer ist als an Kohle, liegen günstigere Verhältnisse bei der Verwendung von Platinelektroden vor. Die Übersicht der Spannungen läßt erkennen, daß die Verhältnisse mit steigender Anodenspannung für die Hypochloritbildung günstiger werden. Daraus erhellt, daß die Anwendung hoher Stromdichten die Hypochloritbildung begünstigen muß – ein Postulat, welches sich an Platinelektroden abermals leichter erfüllen läßt als an Kohleanoden. – Da Hypochlorit ferner schon bei relativ niedriger Spannung (s. o.) anodisch zu Chlorat oxydiert wird, ist darauf zu sehen, daß das Produkt in Entfernung von der Elektrode gebildet werde (also nicht allzugroße Annäherungen der Elektroden) und daß es auch während des Fortschrittes der Elektrolyse den Elektroden fernbleibe. Da endlich die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur rasch zunimmt, also auch der Übergang der unbeständigeren Reaktionsstufe (Hypochlorit) in die beständigere (Chlorat) mit steigender Temperatur beschleunigt wird, muß die Erhaltung niedriger Badtemperaturen während der Elektrolyse vorteilhaft sein.

Hohe Stromdichten, wie man sie hier anwenden muß, führen eine Erwärmung des Elektrolyten herbei, welche für den angestrebten Prozeß schädlich ist. Um ihr zu begegnen, sieht man sich gezwungen, den Elektrolyten während der Elektrolyse zu kühlen.

Natürlich werden die Verhältnisse umso ungünstiger, je mehr Hypochlorit die Lösung bereits enthält, je weniger Chlorid in der Lösung vorhanden ist. Da man

das in der Bleichlösung enthaltene, noch unzersetzte Chlorid verloren geben muß — die Lösungen werden ja vor ihrer Verwendung meist verdünnt, sie nehmen während des Bleichprozesses reduzierende Stoffe auf (s. o.) —, können also nicht allzu konzentrierte Kochsalzlösungen verwendet werden (meist 8—12%), weil sich nur ein Teil des Chlorids (u. zw. etwa nur ein Zehntel) in Hypochlorit umwandeln läßt und der Verlust an Kochsalz demgemäß bei Anwendung gesättigter Lösungen zu stark in die Waagschale fallen würde.

Das technische Problem besteht also darin, hinreichend konzentrierte Hypochloritlösungen (etwa 20 *g* wirksames Chlor in 1 *l*) unter mäßigem Kochsalzverbrauch (theoretisch 0,82 *kg* für 1 *kg* wirksames Chlor, praktisch 5—10 *kg*) mit wirtschaftlicher Stromausbeute herzustellen. Am leichtesten gelingt die Lösung dieses Problems in Zellen,

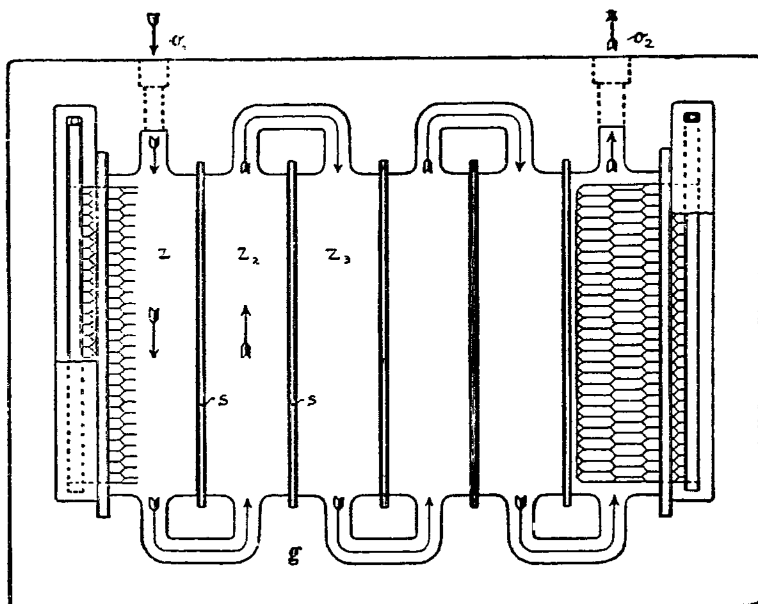


Abb. 95. KELLNERscher Apparat, waagerechte Bauart.

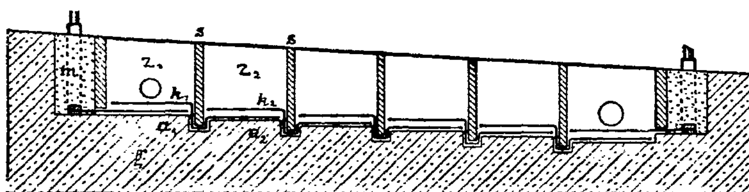


Abb. 96. KELLNERscher Apparat, waagerechte Bauart.

welche mit Platinelektroden ausgerüstet sind. Solange der Platinpreis mäßig war, wurden deshalb auch Platinapparate oder Platin-Kohle-Apparate (Platinanoden, Graphitkathoden) bevorzugt. Die besten unter ihnen sind die von SIEMENS & HALSKE (Patente Dr. KELLNER), SCHOOP und SCHUCKERT & Co. hergestellten. Am meisten verbreitet waren der KELLNERsche Apparat mit waagrechten Platindrahtelektroden und die SCHUCKERT-Zelle mit vertikal angeordneten Platinblechanoden, Graphitkathoden und Kühlung in der Zelle.

Die Abb. 95 und 96 stellen die Bauart der KELLNERschen Zelle dar:

Der flache rechteckige Trog *g* aus Zement, Sandstein od. dgl. ist durch senkrecht gestellte Glasplatten *s* in eine Anzahl von Einzelzellen Z, Z_1, Z_2 geteilt. o_1 und o_2 dienen für den Zu- und Abfluß der Salzlösung. Die Querwände stehen in Nuten des treppenförmig abgesetzten Gefäßbodens; unter sie hindurch sind die Platiniridiumdraht-Elektroden a_1, k_1, a_2, k_2 u. s. w. geführt. Dient *m* als Zuleitung für den positiven Pol, so werden die Platingitter Mittelleiter wie bei der ursprünglichen

Konstruktion, Stromverluste können aber viel weniger eintreten, s. auch *D. R. P.* 186453 von G. THIELE, Charlottenburg. Seitliche Verbindungsrohre, die über den Elektroden münden, ermöglichen ein Strömenlassen des Elektrolyten.

Um Reduktionsverluste zu vermeiden, fügt man $CaCl_2$ dem Elektrolyten zu und macht das entstehende kathodische Kalkdiaphragma durch einen weiteren Zusatz von Türkischrotöl (*D. R. P.* 205087) besonders gleichmäßig (vgl. auch E. MÜLLER und M. BUCHNER, *Ztschr. Elektrochem.* **16**, 93 [1910]). — Die mittlere Badspannung beträgt 6,0 *V* in jedem Abteil. Am wirtschaftlichsten arbeitet die Zelle, wenn man sich begnügt, Bleichlaugen mit etwa 20 *g* wirksamem Chlor in 1 *l* herzustellen, und 12—15%ige Kochsalzlösungen verwendet. Der Energieverbrauch beträgt dann etwa 6 *kWh* pro 1 *kg* Chlor, der Salzverbrauch etwa 7 *kg*. Bei höheren Chlorkonzentrationen steigt der Energieverbrauch (bei 35 *g Cl/l* über 10 *kWh*), bei geringeren Konzentrationen der Salzverbrauch unverhältnismäßig schnell an.

Die Abhängigkeit des Energieverbrauchs vom Salzverbrauch spiegeln die folgenden Tabellen (nach EBERT und NUSSBAUM) wider.

Bei Verwendung einer Salzlösung von 100 *g* Salz in 1 *l*:

werden für 1 *kg* aktives Chlor benötigt	*kWh*	Salz *kg*	Kraft Pf.	Salz Pf.	Zusammen Pf.
für eine Bleichlaugenstärke von:					
15 *g* akt. *Cl* in 1 *l*	5,65	6,67	25,4	13,3	38,7
20 „ „ „ „ 1 „	6,13	5,00	27,6	10,0	37,6
25 „ „ „ „ 1 „	6,72	4,00	30,2	8,0	38 2
30 „ „ „ „ 1 „	7,79	3,33	35,0	6,7	41,7
35 „ „ „ „ 1 „	10,07	2,86	45,3	5,7	51,0

Bei Verwendung einer Salzlösung von 150 *g* Salz in 1 *l*:

werden für 1 *kg* aktives Chlor benötigt	*kWh*	Salz *kg*	Kraft Pf.	Salz Pf.	Zusammen Pf.
für eine Bleichlaugenstärke von:					
15 *g* akt. *Cl* in 1 *l*	5,29	10,00	23,8	20,0	43,8
20 „ „ „ „ 1 „	5,56	7,50	25,0	15,0	40,0
25 „ „ „ „ 1 „	5,88	6,00	26,5	12,0	38,5
30 „ „ „ „ 1 „	6,38	5,00	28,7	10,0	38,7
35 „ „ „ „ 1 „	7,14	4,28	32,1	8,6	40,7

Den Tabellen liegt die Annahme zugrunde, daß 1 *kWh* 4½ und 1 *kg* Salz 2 Pf. kostet. Unter dieser Annahme würde der gegebene Apparat demnach am besten mit einer Salzkonzentration von 100 *g* in 1 *l* und auf eine Bleichlaugenstärke von 20 *g* Chlor in 1 *l* arbeiten. Auf höhere Bleichlaugenstärken zu gehen, verbietet sich mit Rücksicht darauf, daß der Strom bei längerer Elektrolysendauer mehr und mehr Chlorat liefert, indem die Acidität steigt, mithin mehr freie unterchlorige Säure auftritt. Es ist daher bei den Apparaten mit kreisender Lauge die Dauer der Elektrolyse zu begrenzen und bei den Apparaten mit einmaligem Durchlauf die Laugengeschwindigkeit genau einzustellen.

Die Abb. 97 (S. 314) zeigt eine nach dem KELLNERschen Prinzip von SIEMENS & HALSKE gebaute Bleichanlage. Der eigentliche Elektrolyseur besteht aus einer Sandsteinwanne mit seitlichem Zu- und Ablauf und Anschluß an 110 oder 120 *V* Gleichstrom. Die Salzlösung muß die sämtlichen Zellen nacheinander in waagerechtem Schlangenweg durchfließen und wird in jeder Zelle von neuem der Einwirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt. Sie gelangt schließlich in das Sammelgefäß mit an die Wasserleitung angeschlossenen Kühlschlangen und wird, auf 23—25° abgekühlt, durch eine Hartblei-Zentrifugalpumpe und ebensolche Rohrleitung dem Druckregler und darnach dem Elektrolyseur im Kreislauf immer wieder zugeführt, bis die gewünschte Stärke an aktivem Chlor, etwa 20 *g* wirksames Chlor in 1 *l* 12—15%iger Kochsalzlösung, erreicht ist. Im Hintergrunde der Abbildung ist das Lösegefäß aus Beton mit dem Klärbehälter zu sehen.

Abb. 97. Bleichanlage von SIEMENS & HALSKE.

Die ELEKTRIZITÄTSGESELLSCHAFT VORM. SCHUCKERT & CO. (*D. R. P.* 141 372, 141 724 [1902]) verwendet Apparate mit monopolar geschalteten Elektroden. Die Stromverbindung ist deshalb etwas komplizierter; doch können die Kathoden bei dieser Schaltung aus Graphit hergestellt werden. Bei größeren Anlagen wird eine Anzahl treppenförmig aufgestellter Steinzeugwannen (Abb. 98) derartig angeordnet,

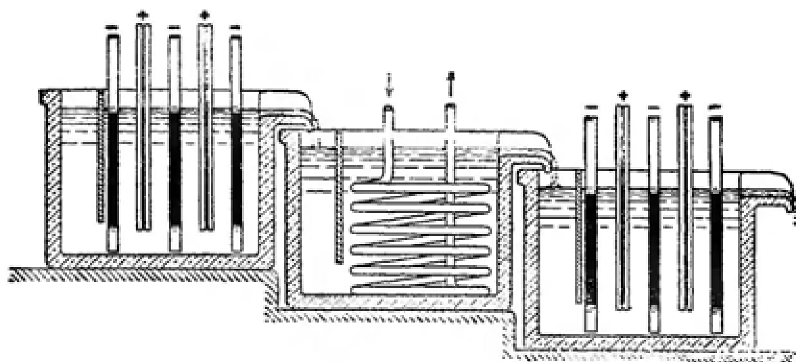


Abb. 98. Bleichelektrolyseur nach SCHUCKERT & CO.

daß immer eine als elektrolytisches Bad und die nächstfolgende als Kühlgefäß dient. Die Elektrolyseure enthalten senkrechte Platinblechanoden von 0,02 *mm* Stärke und Kohlekathoden, die Kühlbäder Bleischlangen. In einer Anlage sind so viele Einzelzellen vereinigt, daß der Elektrolyt bei einmaligem Durchlauf die gewünschte Bleichkraft enthält.

Bei neueren Bauarten kleinerer Ausführung mit Innenkühlung durch Glaskühlschlangen (gebaut vom WERNERWERK, SIEMENS-SCHUCKERT) sind die einzelnen Gefäße in eine einzige große Wanne eingebaut, deren Abteilungen durch Glaswände voneinander getrennt sind. Zusätze von Calciumchlorid und Natronharzseife (*D. R. P.* 141 372 und 205 087) lassen auf den Kathoden ein reduktionshinderndes Diaphragma aus harzsaurem Kalk entstehen. Die Elektrolyttemperatur beträgt 35—40°; Apparate, die für eine Erzeugung von Lauge mit 20 *g* wirksamem Chlor in 1 *l* gebaut sind, brauchen (mit 10—15%iger Kochsalzlösung) für 1 *kg* Chlor 6—7 *kWh*. Eine Wanne ist für 55 *V* Gleichstrom eingerichtet. Die einzelnen Elektrodensysteme lassen sich leicht herausnehmen und reinigen.

Die gewaltige Preissteigerung des Platins hat der Verwendung dieser Apparate bis auf weiteres ein Ende gesetzt, und es gelangen gegenwärtig wohl nur solche

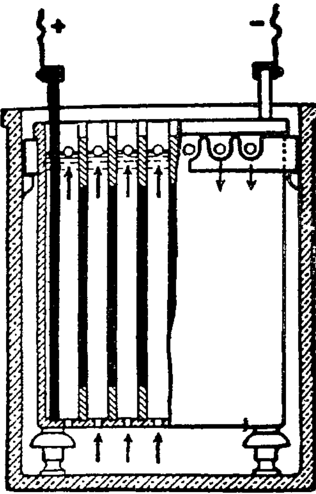


Abb. 99.

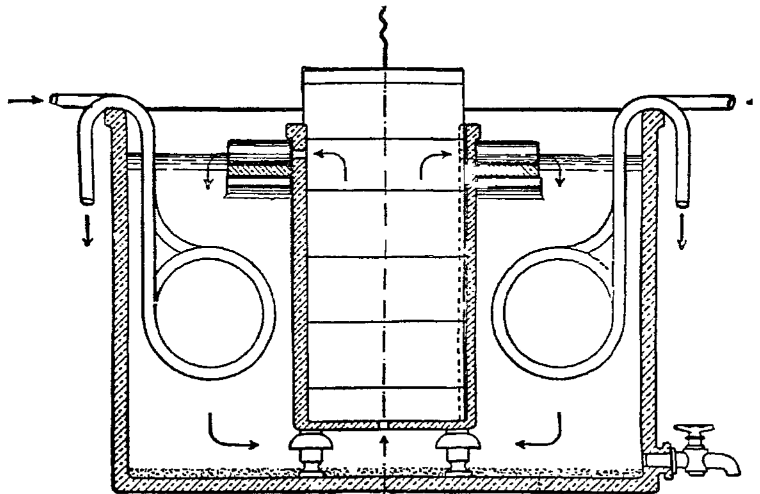


Abb. 100.

Bleichelektrolyseur nach HAAS und STAHL.

Bleichzellen zur Ausführung, welche mit Elektroden aus künstlichem Graphit ausgerüstet werden. Solche Apparate wurden versuchsweise schon vor 35 Jahren von CORBIN, KELLNER, VOGELSANG u. a. gebaut, größere Verbreitung erlangten sie schon vor etwa 30 Jahren, als sie von OETTEL und HAAS (*D. R. P.* 105 054 [1898], 114 739 [1900], 130 345 [1901]) sorgfältig durchkonstruiert wurden.

Diese von HAAS und STAHL ausgeführten Zellen verwenden bipolar geschaltete Platten aus Achesongraphit als Elektroden. Letztere werden in Nuten der Steinzeugzellenwände eingepaßt und oben sowie unten mittels Glasplatten derartig verlängert, daß sie den Badquerschnitt vollkommen ausfüllen (Abb. 99). In jedem dieser Abteile befindet sich am Boden eine Eintrittsöffnung, im oberen Teil eine Austrittsöffnung. Die ganze Zelle befindet sich wieder in einer Steinzeugwanne mit seitlichen Kühlschlangen (Abb. 100). Die Stromdichte wird so hoch bemessen (bis 0,14 *Amp/cm²*), daß die lebhafte Entwicklung von Wasserstoff den Elektrolyten im Kreislauf erhält. Er wird mit emporgerissen und tritt durch den Überlauf in das äußere Kühlgefäß über; gleichzeitig bewirkt der nach oben drängende Gasstrom auch ein Ansaugen abgekühlter Lauge durch den Boden der Zelle hindurch. Der Wasserstoff vertritt in sehr vollkommener Weise die Stelle der Pumpe bei den übrigen Systemen.

Das HAAS-OETTELsche Verfahren ist durch Einfachheit und Billigkeit ausgezeichnet; doch lassen sich hochkonzentrierte Hypochloritlösungen an Kohlenanoden kaum gewinnen. In 8^h werden nach KIND 850 *l* zu je 12 *g Cl* = 10,2 *kg Cl* mit einer Salzlösung von 15° *Bé* erzeugt. Stündlich werden 17 *kg* Salz und 1 *kW* Strom gebraucht.

Die Abb. 101 (S. 316) zeigt einen Bleichelektrolyseur, wie er neuerdings auch von SIEMENS & HALSKE für kleinere Betriebe und Waschanstalten ausgeführt wird.

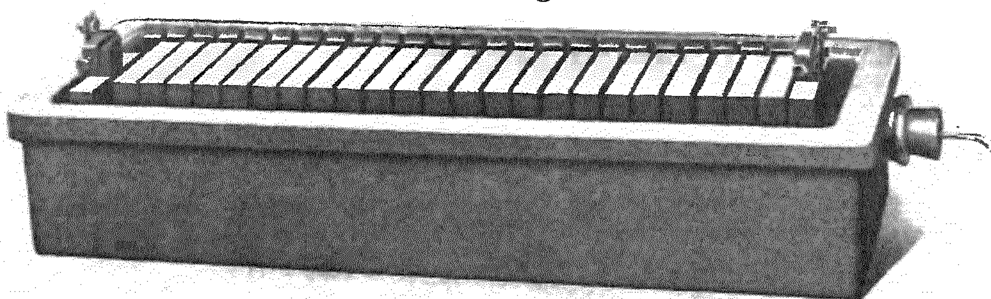


Abb. 101. Bleichelektrolyseur für kleinere Betriebe.

Eine Steinzeugwanne ist durch senkrechte Glaswände in 25 Zellen eingeteilt. Die Salzlösung tritt von oben in die erste Zelle links ein und durchfließt durch abwechselnd vorn und hinten angebrachte Löcher in den Glaswänden die einzelnen Zellen in gewundenem Lauf. Die Kohleelektroden sitzen reiterförmig auf den Glasplatten und sind bipolar angeordnet. Durch einmaligen Durchlauf läßt sich eine Stärke von etwa 5 *g* wirksamem Chlor in 1 *l* erzielen. Der Durchgang des Stromes erfordert an den einzelnen Elektroden eine Spannung von etwa 5 *V*. Für jedes durchgehende Ampère werden in 1^h 1,322 *g Cl* frei. Doch ist der praktische Wert des „elektrochemischen Nutzeffektes" oder der „Stromausbeute" infolge schädlicher Nebenreaktionen bedeutend geringer, so daß man für 1 *kg* aktives Chlor etwa 6 *kWh* benötigt. 78% hiervon gehen als Wärme verloren, indem 1 *kWh* 865 *Cal.* erzeugt. Einer Überhitzung der Elektrolytlauge wird durch Anbringung von Kontaktthermometern vorgebeugt, die mit Hilfe von Signalglocken den Aufseher herbeirufen und zugleich den automatischen Ausschalter betätigen.

Die Wirtschaftlichkeit der Elektrolytbleiche im Vergleich zur Chlorkalkbleiche läßt sich nach EBERT und NUSSBAUM mit Hilfe der nachfolgenden Gleichung annähernd berechnen:

$X = C \cdot K \cdot k + C \cdot S \cdot s + A \cdot q \cdot b : 100 + A : b \cdot j$, worin bedeutet:

	Zahlenbeispiel:
X die Gesamtkosten der täglich erzeugten Menge Chlors;	
C die Gesamtmenge des täglich erzeugten aktiven Chlors in *kg*;	$C = 52$
K Anzahl der erforderlichen *kWh* für 1 *kg* aktives Chlor;	$K = 6{,}4$
k Preis der *kWh* in Pf.;	$k = 4{,}5$
S Anzahl der erforderlichen *kg* Salz für 1 *kg* aktives Chlor;	$S = 4{,}2$
s Preis des *kg* Salz in Pf. loco Verbrauchsstelle;	$s = 2$
A Anschaffungskosten der gesamten elektrischen Bleichanlage;	
q Minimalzinsfuß in %;	$q = 5$
b Anzahl der Betriebstage im Jahre;	$b = 300$
j Anzahl Jahre, innerhalb deren die Anlage abzuschreiben ist.	$j = 5$

Setzen wir das rechts stehende Zahlenbeispiel ein, so erhalten wir:

$$X = 1934 \cdot 4 + A : 1200.$$

Unter der Annahme, daß 52 *kg* aktives Elektrolytchlor an Bleichwirksamkeit 200 *kg* Chlorkalk (unter Berücksichtigung der Löseverluste) entsprechen und daß 1 *kg* Chlorkalk 11,5 Pf. kostet, darf X höchstens 2300 betragen, mithin darf A höchstens

$$= 1200 \cdot 2300 - 2321280 = 438720$$

sein; d. h. die Anschaffungskosten dürfen M. 4387,20 nicht überschreiten. S. auch V. ENGELHARDT, Die Betriebskosten der Chloralkali-Elektrolyse. *Chem.-Ztg.* **1911**, 573.

Durch die Platinteuerung, viel mehr aber noch infolge des hohen Grades von Vervollkommnung, welche die elektrolytische Chlor- und Ätznatrongewinnung in den letzten Jahrzehnten gewonnen hat, ist die Bedeutung der direkten Hypochloritgewinnung sehr stark zurückgegangen. Bleibt der Raumbedarf der Bleichelektrolyseure auch wesentlich kleiner, ihre Wartung und Bedienung einfacher, so arbeiten doch die Zellen, mit deren Hilfe man getrennt Chlor und Ätznatron herstellt, so viel wirtschaftlicher, daß größere Selbstverbraucher dazu übergegangen sind, die Bleichlösungen auf indirektem elektrolytischen Wege (s. S. 317) herzustellen, indem sie Chlor neben Ätznatron erzeugen und ersteres entweder in Absorptionstürmen durch die Kathodenlauge oder durch Kalkmilch absorbieren. Im letzteren Falle erhalten sie durch Eindampfen der Kathodenlauge (unter Rückgewinnung des darin noch enthaltenen unzersetzten Chlorids) verkaufsfähiges Ätznatron, dessen Erlös in normalen Fällen die gesamten Herstellungskosten deckt.

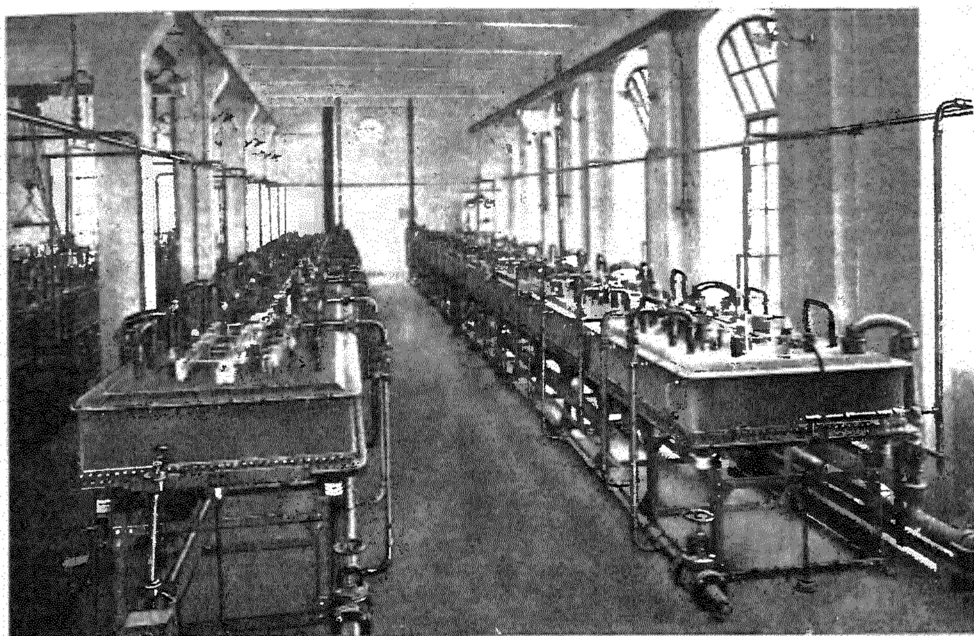


Abb. 102. Elektrolyseuranlage.

Während die direkte Hypochloritherstellung mit einem Energieaufwand von 5–7 *kWh* pro 1 *kg* wirksames Chlor zu rechnen hat, verbraucht die indirekte Herstellung kaum mehr als 3 *kWh*; der Salzverbrauch, der im ersteren Falle 6–7 *kg* beträgt, sinkt bei der indirekten Natriumhypochloritdarstellung auf weniger als 3 *kg*, bei der Herstellung von Bleichkalklösung gar unter 2 *kg*. Diese Ersparnisse sind so groß, daß man den größeren Raumbedarf der Anlagen gerne in Kauf nimmt.

Von den Verfahren zur getrennten Darstellung von Chlor und Alkali haben sich für die Zwecke der Cellulosebleicherei besonders die Diaphragmenverfahren eingeführt. In Europa wird fast ausschließlich die SIEMENS-BILLITER-Zelle (s. S. 262 ff.), in Amerika die ALLEN-MOORE- und die NELSON-Zelle dazu verwendet.

Vgl. das Kapitel „Chloralkali-Elektrolyse", ferner BILLITER, Die elektrolytische Alkalichloridzerlegung mit festen Kathodenmetallen. II, 156; s. auch *Papierfabrikant* **1911**, H. 1, 11 und 33; NUSSBAUM, Papierkalender **1911**.

Die Absorptionstürme, in welchen das elektrolytisch erzeugte Chlorgas durch herabfließende Kalkmilch absorbiert wird, können kreisförmigen oder rechteckigen Querschnitt haben. Je nach der herzustellenden Menge erteilt man ihnen Querschnitte von 0,5–2 m^2 bei 3–8 *m* Höhe, vereinigt allenfalls mehrere Türme zu einem System u. s. w. Ein derartiges von SIEMENS & HALSKE ausgeführtes System ist auf Abb. 103 dargestellt. Abb. 104 zeigt das Schema einer Anordnung nach der Konstruktion von BILLITER & NUSSBAUM (*Ö. P.* 57157), welche vorzugsweise mit rechteckigem

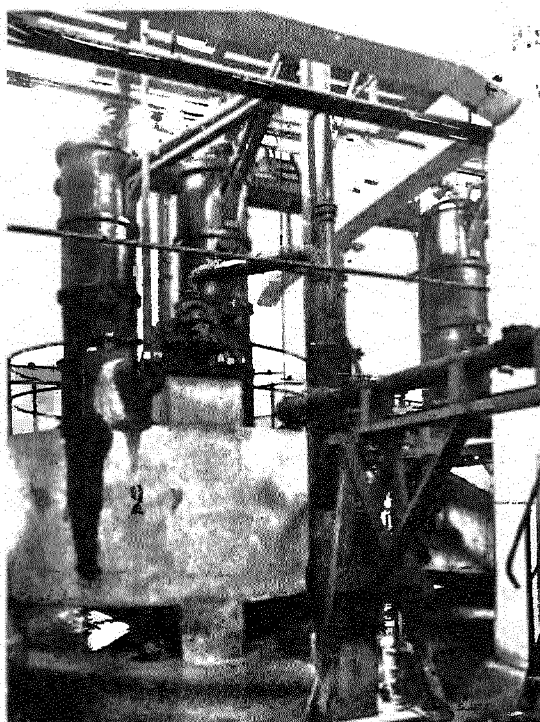


Abb. 103. Chlorabsorptionsanlage für flüssigen Bleichkalk.

Querschnitt ausgeführt wird und sich in der Praxis gut bewährt hat. Das Chlor wird durch das Rohr *C* aus den Elektrolyseuren abgezogen: es kann erforderlichenfalls dabei zunächst durch eine Kammer *J* geleitet werden, welche dazu dient, die Druckschwankungen auszugleichen und zu verhindern, daß sie sich auf die Zellen übertragen. Von hier gelangt es in den Mischraum *M*. Ein Ventilator *V*, welcher vorteilhafterweise zur Verstärkung der Saugwirkung des Absorptionsturmes angeschlossen ist, saugt es nebst einem großen, durch *L* einströmenden Luftüberschusse in das Innere des Absorptionsturmes *T*. Der Luftüberschuß wird so groß gewählt, daß das zur Absorption gelangende Gasgemisch 1 bis höchstens 10% *Cl* enthält. Nur bei Verwendung so verdünnten Chlorgases wird die Überhitzung, die Chloratbildung u. s. w., bei der Absorption verhindert. Das durch *Z* in den Unterteil des Turmes *S* gelangende Gas streicht durch den Rost *R* und steigt weiter empor, wobei es in Berührung mit der Kalkmilch tritt, welche von oben her über geeignete Füllkörper – etwa Steinzeugprismen, mit welchen *T* gefüllt wird – herabrieselt. Die nicht absorbierten Gase werden aus dem Dom *D* durch das Rohr *G* vom Ventilator *V* abgesaugt; sie sind praktisch vollkommen chlorfrei. Die zur Absorption dienende Kalkmilch befindet sich im Bassin *B*; sie wird durch die Pumpe *P* angesaugt und durch das Steinzeugrohr *H* in den Flüssigkeitsverteiler *F* hochgezogen, rieselt von dort herab und sammelt sich in *S*. Die jetzt hypochlorithaltige Flüssigkeit gelangt durch *K* wieder in das Bassin *B* und beginnt von dort wieder den Kreislauf, welcher so lange fortgesetzt wird, bis die Lauge den gewünschten Hypochloritgehalt besitzt. Durch Umsteuerung kann dann ein entsprechendes zweites Bassin in Arbeit genommen werden, während man die fertige Hypochloritlösung im ersten Bassin einige Zeit ruhig stehen und sich klären läßt. Bei etwaiger Verstopfung der Leitung *K* steigt die Lösung in *S* hoch und kann bei andauernder Verstopfung von *K* durch *Z* nach *M* gelangen, von wo sie durch *A* Austritt findet, indem sie gleichzeitig die Störung anzeigt, die dann leicht zu beheben ist.

Abb. 104.
Apparat zur Herstellung von Chlorbleichlaugen nach BILLITER & NUSSBAUM.

Die Absorptionstürme werden aus Steinzeug oder Blei, Zement od. dgl. (auch aus Brettern, welche mit stärkerer Bleifolie innen verkleidet sind) hergestellt; zum Aussetzen des Turms dienen entsprechend geformte Füllkörper aus Steinzeug, Glas, Porzellan od. dgl. m.

Man hat geglaubt dem Elektrolyt-Chlor eine überlegene Bleichwirkung gegenüber dem aktiven Chlor anderer Hypochlorite, insbesondere des Chlorkalks, zuschreiben zu dürfen. Diese Annahme kann heute nicht mehr aufrechterhalten werden. Die um etwa 5% stärkere Bleichwirkung der Elektrolytlauge gegenüber einer Chlorkalklösung von gleichem Chlorgehalt gründet sich auf die schwächere Alkalität der Elektrolytlauge im Vergleich zu der ätzkalkhaltigen Chlorkalklösung (gebrauchte und daher neutralere Chlorkalklösungen bleichen bekanntlich auch besser als frische), ferner auf das bessere Diffusionsvermögen der Natriumhypochloritlösung; auch scheidet letztere bei der Bleiche keine schwer löslichen Verbindungen aus, während sich schwer lösliches Calciumcarbonat bei der Bleiche mit Chlorkalklösung auf der Form niederschlägt und das Herandringen der Bleichlösung hemmt. Vgl. dazu KIND und WEINDEL (Internat. Wäscherei Zentralbl. **1907**), ABEL l. c., HIGGINS (*Journ. Soc. chem. Ind.* **1911**, 185; *Färb. Ztg.* **1912**, 385) u. a.

NUSSBAUM und EBERT haben (*Papierfabrikant* **24**, 25 [1907]) den Einfluß der Acidität, der Temperatur bei der Bleiche von Sulfitcellulose näher geprüft und sind dabei zu folgenden Resultaten gelangt:

1. Die Bleichgeschwindigkeit ist in alkalischer Lösung sehr gering; sie steigt in saurer Lösung proportional dem Quadrate der Acidität (d. h. des Gehalts an freier unterchloriger Säure) der Bleichlauge.
2. Die Bleichgeschwindigkeit steigt auf das Doppelte für jede Temperaturerhöhung um 7°.
3. Innerhalb ziemlich weiter Konzentrationsgrenzen ist die Bleichwirkung (d. h. die Erreichung eines gewissen Bleichgrades) unabhängig von der Hypochloritkonzentration.
4. Bei gleichem Chlorverbrauch sind die bei höherer Temperatur gebleichten Proben die weißeren.
5. Je stärker sauer die Bleichlösung war, desto stärker wird, unter sonst gleichbleibenden Umständen, die Faser angegriffen, desto größer ist auch der Gewichtsverlust beim Bleichen.
6. Je stärker sauer die Bleichlösung ist, desto größer ist die zur Erzielung gleicher Weiße erforderliche Chlormenge (desto geringer aber gemäß 1 die Bleichdauer).
7. Das Vergilben der gebleichten Ware tritt umso leichter auf, je kälter und je schwächer sauer, bzw. je stärker alkalisch die Bleichlösung war.

Ähnliche von FRAASS ausgeführte Untersuchungen (*Papierfabrikant* 26, 232. 257 [1909]) führten zu folgenden Ergebnissen:

1. Bei gleichem Chlorverbrauch liefert elektrolytische Bleichlauge weißeren Stoff.
2. Bei gleicher Weiße ist mit der elektrolytischen Bleiche eine Chlorersparnis von 5% verbunden.
3. Steigerung der Alkalität setzt die Bleichgeschwindigkeit herab und erhöht den Bleicheffekt.
4. Säuerung steigert die Weiße. Ein Überschuß an Bleichmittel ändert nichts am Ergebnis.

Neben den bereits besprochenen Salzen der unterchlorigen Säure treten die technisch in geringen Mengen hergestellten Hypochlorite von Aluminium, Magnesium und Zink (vgl. Bd. **II**, 662, Bleicherei) an Wichtigkeit zurück.

Technische Analyse. Über Analyse von Chlorkalk vgl. Bd. **II**, 480; **III** 350. — Bei den Elektrolytbleichlaugen soll die Untersuchung sich auf wirksames Chlor, Chlorid-Chlor, Chlorat und Acidität oder Alkalität der Lösung erstrecken. Das wirksame Chlor kann entweder nach der jodometrischen Methode (von BUNSEN und WAGNER) oder mit Hilfe von Arsenigsäurelösung (nach PENOT) ermittelt werden. Wird in einer Probe der Bleichlösung das aktive Chlor z. B. durch Kobaltsalze, Wasserstoffsuperoxyd oder arsenige Säure zerstört, so kann man direkt Chlor als Chlorid bestimmen. Die Differenz zwischen dem erhaltenen Werte und der Zahl für aktives Chlor gibt dann den ursprünglich vorhandenen Chlorid-Chlor-Gehalt an. Durch Oxydation von Ferrosulfat und Rücktitrieren mit gestellter Permanganatlösung nach BUNSEN wird die Menge Hypochlorit und Chlorat zusammen gefunden. Zerstört man das bleichende Chlor z. B. mit Wasserstoffsuperoxyd, so kann man Acidität oder Alkalität der Lösung (nach FÖRSTER und JORRE, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **23**, 181 [1900]) glatt titrieren; doch kommt man unter Umständen auch ohne Wasserstoffsuperoxyd aus (s. o.)

Zur Bestimmung des Gehalts an wirksamem Chlor hat sich in die Bleichereibetriebe außerdem die sehr handliche Indigomethode nach THEIS eingeführt (vgl. Bleicherei, Bd. **II**, 480).

Statistische Angaben. Nach Angaben von EBERT und NUSSBAUM sowie von FÖRSTER (a. a. O., 412 und 413) mochten 1910 etwa 1500 *kW* in der Baumwoll- und Leinenindustrie auf Hypochlorit arbeiten; in der Cellulose- und Papierfabrikation wurde der Energieverbrauch auf 3200 *kW* geschätzt. Legen wir für 1 *kg* wirksamen Chlors 6 *kW* zugrunde und rechnen mit 360 vollen Arbeitstagen im Jahr, so ergibt sich, daß nach den direkten elektrolytischen Verfahren etwa 6800 *t* wirksamen Chlors gewonnen wurden. — Nähere Zahlenangaben lassen sich nur schwer erbringen, da die Statistiken meist Chlorkalk, Bleichlaugen und andere Hypochlorite in einer Rubrik führen. Sicher werden Bleichlaugen gegenwärtig nur in geringerem Umfang (insgesamt etwa mit 20000 *kW*) erzeugt, während etwa 20000—30000 *kW* für die indirekte Herstellung von Hypochloriten auf elektrolytischem Wege verwendet werden.

Literatur: Von größeren Abhandlungen sind zu nennen: F. FÖRSTER, *Chemische Ind.* 22, 23 [1899]; 34, 373, 402 [1911]. — V. ENGELHARDT, *Chem.-Ztg.* 35, 573 [1911]. — H. PRAUSNITZ, *Ztschr. Elektrochem.* **18**, 1025 [1912]; Die elektrische Bleiche. *Ztschr. f. ges. Textilind.* **1927**, 573.

Buchliteratur: E. ABEL, Hypochlorite und elektrische Bleiche. Theoretischer Teil. Halle a. S. 1905. — J. BILLITER, Die elektrochemischen Verfahren der chemischen Großindustrie. Ebenda. Bd. 2, 1924. — V. ENGELHARDT, Hypochlorite und elektrische Bleiche. Technisch-konstruktiver Teil. Ebenda. 1903. — W. EBERT und J. NUSSBAUM, Hypochlorite und elektrische Bleiche Praktisch angewandter Teil. Ebenda. 1910. Dazu Besprechung von E. ASKENASY, *Ztschr. Elektrochem.* **1911**, 114.

Im allgemeinen vgl.: F. FÖRSTER, Elektrochemie wässeriger Lösungen. Leipzig 1915.

J. Billiter, E. Ristenpart (B. Wäser).

Chloressigsäuren s. Essigsäure.

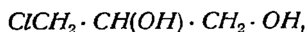
Chloretone (PARKE, DAVIS & Co., Detroit), Chloreton, tertiärer Trichlorbutylalkohol, wird erhalten durch Einwirkung von festem Ätzkali auf ein Gemisch von Aceton und Chloroform.

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!>C<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{CCl_3} + {}^1\!/_2 H_2O$$

Farblose Krystalle vom *Schmelzp.* 80—81°, löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Glycerin. Findet Verwendung als Antisepticum in Arzneilösungen. *Zernik.*

Chlorhydrine nennt man Verbindungen, welche aus Glycerin entstehen, wenn man eine oder zwei Hydroxylgruppen durch Chloratome ersetzt. Im ersten Falle erhält man Monochlorhydrin, im zweiten Dichlorhydrine.

α-***Monochlorhydrin***, γ-Chlorpropylenglykol, 3-Chlorpropandiol-1,2,



$$ClCH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH,$$

entdeckt von M. BERTHELOT (*Ann. Chim.* [3] **41**, 296 [1854]), ist eine mit Wasser mischbare, ölige Flüssigkeit. Kp_{18} 139°; D^0 1,338; $D^{17,5}_4$ 1,322. Reines α-Monochlorhydrin entsteht beim Erhitzen von Epichlorhydrin (s. u.) mit Wasser unter Druck auf 115—125° (L. SMITH, *Ztschr. physikal. Chem.* **92**, 717 [1918]) oder durch Erwärmen mit sehr verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade (J. BÖESEKEN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **42**, 1106 [1924]; *Bull. Soc. chim. France* [4] **39**, 1254 [1926]; E. FOURNEAU und I. RIBANY MARQUÉS, ebenda [4] **39**, 699 [1926]) in einer Ausbeute von 85—90%.

Man stellt die Verbindung am zweckmäßigsten dar, indem man in ein Gemisch von 1000 Tl. Glycerin (*D* 1,25–1,26) und 20 Tl. Acetin oder Eisessig bei 95° trockenes Salzsäuregas einleitet, bis die Gewichtszunahme 460 Tl. (1 *Mol.*) beträgt (*Griesheim, D. R. P.* 238 341; *Boehringer, D. R. P.* 197 308). Bei der Vakuumdestillation erhält man dann neben etwas Dichlorhydrin (s. u.) etwa 860 Tl. Monochlorhydrin. Durch Verwendung wässeriger Salzsäure kann die Bildung von Dichlorhydrin vermieden werden (*Boehringer, D. R. P.* 197 309; DEUTSCHE SPRENGSTOFF-A.-G., *D. R. P.* 180 668). Läßt man Chlorschwefel bei 50–70° auf Glycerin einwirken, so werden 85–90% des letzteren in Monochlorhydrin umgewandelt, während der Rest keine Veränderung erfährt (DEUTSCHE SPRENGSTOFF-A.-G., *D. R. P.* 229 536, 229 872). Doch ist eine Trennung des Reaktionsgemisches nicht notwendig, wenn das Chlorhydrin für Sprengstoffzwecke (s. Explosivstoffe) Verwendung finden soll. Es sei noch erwähnt, daß man das Produkt auch im kontinuierlichen Betriebe darstellen kann (SPRENGSTOFFWERKE DR. R. NAHNSEN & CO., A.-G. *D. R. P.* 254 709). Bei diesem Verfahren soll die Ausbeute der Theorie ziemlich nahe kommen.

Das Handelsprodukt kann fast reines α-Monochlorhydrin darstellen, aber auch einen wechselnden Gehalt an β-Monochlorhydrin (bis 25%) enthalten (L. SMITH, *Ztschr. physikal. Chem.* **92**, 717; **93**, 59 [1918]).

Hauptverwendung findet Monochlorhydrin zur Herstellung seines Salpetersäureesters. Chlorhydrindinitrat, $ClCH_2 \cdot CH(O \cdot NO_2) \cdot CH_2(O \cdot NO_2)$, gelbliche Flüssigkeit, *Kp* 190–193°, Kp_{15} 121–123°, D^{15} 1,5408, erstarrt noch nicht bei –25 bis –30° und wird deshalb dem Nitroglycerin zugesetzt, um sein Festwerden bei niedriger Temperatur zu verhindern (DEUTSCHE SPRENGSTOFF-A.-G., *D. R. P.* 183 400; F. ROEWER, *Chem. Ztrlbl.* **1907**, II, 983). Ein Gemisch von α-Monochlorhydrin mit Wasser löst manche Sorten von Acetylcellulose (*Bayer, D. R. P.* 406 426). α-Monojodhydrin, aus der Chlorverbindung durch Umsetzung mit Alkalijodid erhalten (*M. L. B., D. R. P.* 291 541, 291 922), ist als Ersatz der Jodalkalien unter dem Namen Jodival im Handel.

β-Monochlorhydrin, β-Chlortrimethylenglykol, $HO \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot OH$, entsteht aus Allylalkohol durch Anlagerung von unterchloriger Säure (L. HENRY, *B.* 5, 449 [1872]; *Du Pont, A. P.* 1 594 608). Kp_{18} 146°; $Kp_{13,5}$ 122,5–123,5°; D_4^0 1,3416; D_4^{20} 1,3241; mischbar mit Alkohol, Äther und Aceton. β-Monochlorhydrin ist z. Z. ohne technische Bedeutung. Es kann leicht zu Glycerin verseift werden (*A. P.* 1 594 608).

α-***Dichlorhydrin***, s-Dichlorhydrin, β, β'-Dichlorisopropylalkohol, 1-3-Dichlorpropanol-2, $ClCH_2 \cdot CH \cdot (OH) \cdot CH_2Cl$, entdeckt von M. BERTHELOT (*Ann. Chim.* [3] **41**, 297 [1854]), ist ein Öl, das sich bei 19° in 9 Tl. Wasser löst. *Kp* 174–175°; Kp_{32} 86°; D^{19} 1,367. Erstarrt in starker Kälte glasig.

In völlig reinem Zustande erhält man es durch Einwirkung von Salzsäure auf Epichlorhydrin (W. MARKOWNIKOFF, *A.* **208**, 352 [1881]; vgl. L. SMITH, a. a. O.). Zur technischen Darstellung leitet man in ein Gemisch von 1000 Tl. Glycerin und 20 Tl. Eisessig einen lebhaften Strom von trockenem Salzsäuregas ein, bis die Gewichtszunahme 825 Tl. (2 *Mol. HCl*) beträgt, und fraktioniert das Reaktionsprodukt im Vakuum. Ausbeute 1050 Tl., d. s. 84% der Theorie, neben 132 Tl. Monochlorhydrin (*Boehringer, D. R. P.* 197 308). Geht man von letzterem aus, so verläuft der Prozeß noch glatter (*Heyden, D. R. P.* 263 106). Das Handelsprodukt enthält etwa 90% reines α-Dichlorhydrin (L. SMITH, a. a. O., vgl. auch J. B. CONANT und O. R. QUAYLE, *Journ. Amer. chem. Soc.* **45**, 2771 [1923]).

Dichlorhydrin dient zur Darstellung von Epichlorhydrin (s. u.). Gleich letzterem findet es als gutes Lösungsmittel für Lacke (Schellack), Harze (Kopal), Nitrocellulose (Celluloid) u. s. w. Verwendung. Für diese Zwecke ist es besonders geeignet, weil es wenig flüchtig und schwer entzündlich ist (H. FLEMMING, *Chem.-Ztg.* **21**, 97 [1897]; E. VALENTA, *Chem. Ztrlbl.* **1899**, II, 277). Es dient weiter zur Herstellung von Kunststoffen aus Eiweiß (H. PLAUSON, *F. P.* 533 565) und wird zum Raffinieren von Mineralölen empfohlen (PLAUSONS FORSCHUNGSINSTITUT G. M. B. H., Hamburg, *D. R. P.* 362 459). *Schmelzp.* des p-Nitrobenzoats, das zur Charakterisierung dient, 58–59°.

β-Dichlorhydrin, β, γ-Dichlorpropylalkohol, $ClCH_2 \cdot CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot OH$, entsteht aus Allylalkohol durch Einwirkung von Chlor (B. TOLLENS, *A.* **156**, 164 [1870]), u. zw. in reinem Zustande (L. SMITH, a. a. O.). *Kp* 183°; $Kp_{13,5}$ 81–81,5°; D_4^0 1,3745; D_4^{20} 1,3534. *Schmelzp.* des p-Nitrobenzoats 35,5–37°. Es findet z. Z. keine technische Verwendung.

Zur Darstellung kann man auch vom Allylchlorid ausgehen. Man leitet in ein Gemisch desselben mit Wasser unter Kühlung Chlor ein unter zeitweiligem Neutralisieren der entstandenen Salzsäure. Sobald die gelbe Farbe bestehen bleibt, bindet man das überschüssige Chlor durch Zusatz von etwas Allylchlorid. Als Nebenprodukt entsteht etwas α-Dichlorhydrin (*Du Pont, A. P.* 1 477 113; 1 594 879; vgl. L. SMITH, a. a. O.).

Das Verfahren von *Du Pont* wird z. Z. jedenfalls noch nicht praktisch ausgeführt. *Du Pont* führt das Dichlorhydrin durch Erhitzen mit Kalkwasser oder Sodalösung in Glycerin über.

Epichlorhydrin, salzsaures Glycid, β-Chlorpropylenoxyd-1,2 (M. BERTHELOT, *Ann. Chim.* [3] **41**, 299 [1954]) ist ein farbloses, in Wasser unlösliches Öl, nach Äther und Chloroform riechend, von brennend süßlichem Geschmack. $Kp_{755,5}$ 117°; D^{20} 1,180.

$CH_2—CH—CH_2Cl$ (mit O-Brücke zwischen den beiden ersten C-Atomen)

Man erwärmt in einem eisernen, mit kräftigem Rührwerk, Fraktionierkolonne und Abflußkühler versehenen Gefäß ein Gemisch von 1000 Tl. Dichlorhydrin und 670 Tl. Kalkhydrat auf 80°, indem man den Druck auf etwa 135 *mm* erniedrigt. Bei etwa 55° destilliert Epichlorhydrin mit Wasser zusammen ab. Gegen Schluß der Operation steigert man die Temperatur unter vorsichtigem Zusatz von etwas Wasser auf 100°. Das Öl wird mit Ätzkali getrocknet. Ausbeute 95% der Theorie (*Griesheim, D. R. P.* 246 242). Bei einem zweiten, gleichwertigen Verfahren von *Bayer* (*D. R. P.* 239 077) zersetzt man das Dichlorhydrin durch Zusatz sehr verdünnter Alkalilauge (vgl. E. FOURNEAU und I. RIBASY MARQUÉS, *Bull. Soc. chim. France* [4] **39**, 699 [1926]).

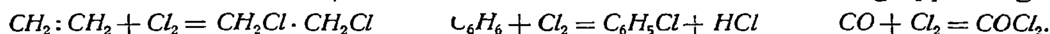
Epichlorhydrin löst Schießbaumwolle in beliebigen Mengen klar auf. Es dient als Lösungsmittel für Lacke und Harze (s. Dichlorhydrin).

β-Epichlorhydrin, $CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2$, *Kp* 132–134°, wird technisch nicht angewendet.
$\diagdown O \diagup$

Cellulosederivate erhält man aus den Chlorhydrinen durch Einwirkung auf Cellulose in Gegenwart von Alkali (H. DREYFUS, *E. P.* 166 767 [1920]), Kohlehydratderivate in ähnlicher Weise mit Hilfe von Stärkedextrin u. s. w. (für Kitte, Klebstoffe, Verdickungsmittel) (*Bayer, D. R. P.* 408 714). Darstellung von Arsinsäuren aus Chlorhydrinen s. ETABLISSEMENTS POULENC FRÈRES, Paris, und A. OECHSLIN, *F. P.* 556 366 [1923]; *E. P.* 191 028 [1922]. *G. Cohn.*

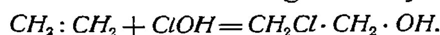
Chloride, Chlormetalle, s. unter den betreffenden Metallverbindungen.

Chlorieren. Hierunter soll die Einführung von Chlor (s. dessen Gewinnung, Bd. III, 210) in organische Verbindungen verstanden werden. Sie kann direkt geschehen, indem man das Halogen an eine Doppelbindung u. s. w. anlagert oder es an die Stelle eines Wasserstoff-, selten eines anderen Atoms oder einer Atomgruppe bringt:



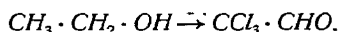
$$CH_2 : CH_2 + Cl_2 = CH_2Cl \cdot CH_2Cl \qquad C_6H_6 + Cl_2 = C_6H_5Cl + HCl \qquad CO + Cl_2 = COCl_2.$$

Öfters werden auch die Elemente der unterchlorigen Säure an eine Doppelbindung angelagert, so z. B. bei der Herstellung von Äthylenchlorhydrin, Bd. I, 756:



$$CH_2 : CH_2 + ClOH = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot OH.$$

Gleichzeitig kann Oxydation bei der Chlorierung eintreten, so z. B., wenn man Chloral durch Einwirkung von Chlor auf Alkohol darstellt:



$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH \rightarrow CCl_3 \cdot CHO.$$

Wie bei Nitrierungen ist es häufig notwendig, Amino- und Hydroxylgruppen aromatischer Substanzen zu verankern, bevor man die Chlorierung vornimmt, um unerwünschte Zersetzungen zu hindern. Das geschieht durch Einführung der Acetyl- oder Arylsulfogruppe. So wird Benzidin zur Darstellung seines Dichlorderivats acetyliert (*Levinstein, D. R. P.* 94410), α-Naphthol zur Gewinnung des 4-Chlornaphthols in die Toluolsulfoverbindung übergeführt (*Agfa, D. R. P.* 240 038).

Vielfach schlägt man einen indirekten Weg ein, um Chlor organischen Verbindungen einzuverleiben, so z. B., wenn man HCl an eine Doppelbindung anlagert, eine Hydroxylgruppe mittels Salzsäuregases durch Chlor ersetzt oder die Diazoniumgruppe gegen das Halogen austauscht:



$$CH_2 : CH_2 + HCl = CH_3 \cdot CH_2Cl \qquad C_2H_5 \cdot OH + HCl = C_2H_5Cl + H_2O \qquad C_6H_5 \cdot N_2Cl = C_6H_5Cl + N_2.$$

In allen Fällen handelt es sich um die Herstellung einer Verkettung von Chlor mit Kohlenstoff; die resultierenden Substanzen sind nicht dissoziierbar, so daß das Halogen durch die üblichen Ionenreaktionen nicht nachweisbar ist.

Die direkte Chlorierung kann ohne oder mit Hilfe von Katalysatoren erfolgen. Schon die Wärme wirkt, wie auf fast alle chemischen Vorgänge, so auch auf den Chlorierungsprozeß beschleunigend. Häufig veranlaßt sie aber auch eine Änderung desselben. So tritt Halogen bei gewöhnlicher Temperatur in den Kern des Toluols, bei Siedehitze in die Seitenkette (F. BEILSTEIN und P. GEITNER, *A.* **139**, 332 [1866]). Im ersteren Fall entstehen p- und wenig o-Chlortoluol, im letzteren Benzylchlorid, Benzalchlorid und Benzotrichlorid. Auch Licht und chemische Katalysatoren können die Reaktion in ganz bestimmte Bahnen lenken, so daß z. B. Toluol im direkten Sonnenlicht das Halogen auch in der Kälte ausschließlich in der Seitenkette

aufnimmt, während Jod und Antimonpentachlorid es auch bei Siedetemperatur in den Kern leiten (F. BEILSTEIN und P. GEITNER, *A.* **139**, 333 [1866]). Sehr auffallend ist ferner der Einfluß der Wärme bei der Chlorierung der Essigsäure in Anwesenheit von Schwefel; in der Siedehitze entsteht vorwiegend Monochloressigsäure, in der Kälte dagegen Acetylchlorid (V. AUGER und A. BÉHAL, *Bull. Soc. chim. France* [3] **2**, 145 [1889]).

Zur Verwendung gelangt weitaus am häufigsten verflüssigtes Chlor, das, elektrolytisch gewonnen, in Stahlflaschen in den Handel kommt, in denen es bei 20° unter einem Druck von 6,6 *Atm.* steht. Die auf 30 *Atm.* geprüften Flaschen müssen 0,8 *l* Fassungsraum pro 1 *kg* Chlor enthalten. Da sie bei der Entspannung des Gases allmählich eine sehr niedrige Temperatur annehmen, die eine Verlangsamung des Chlorstroms zur Folge hat, so müssen sie von Zeit zu Zeit durch Einstellen in warmes Wasser angewärmt werden. Zur Kontrolle der Geschwindigkeit läßt man den Gasstrom eine Vorlage mit *konz.* Schwefelsäure passieren, die gleichzeitig das Halogen nachtrocknet. Gewöhnlich ist gutes Trocknen erforderlich, weil feuchtes Chlor oxydierend wirken und die entweichende Salzsäure bei Anwesenheit von Wasser Kondensationen hervorrufen kann. Anthracen gibt z. B. mit ungenügend getrocknetem Chlor Anthrachinon, das das Hauptprodukt Dichloranthracen verunreinigt.

Die Menge des verbrauchten Chlors bestimmt man entweder durch Messen (s. Gasmesser) oder, indem man die Gewichtsabnahme der Stahlflaschen, oder beim Arbeiten im Laboratorium, indem man die Gewichtszunahme des Reaktionsproduktes feststellt, unter Berücksichtigung etwa entwichener Salzsäure.

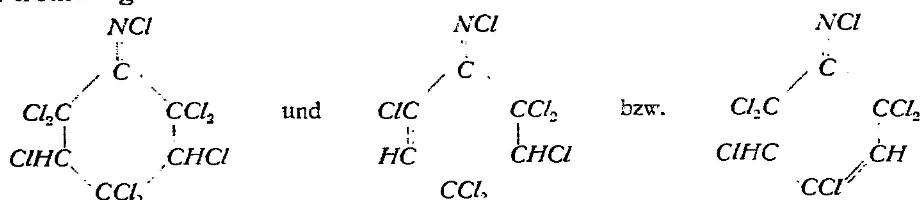
Die Chlorierungsapparate bestehen aus Gußeisen, Blei oder, wenn Sonnenbelichtung erforderlich ist, aus Glasballons. Natürlich kann das Sonnenlicht auch durch künstliche Lichtquellen (Quarzlampen), die im Innern der Apparate angebracht werden, ersetzt werden. Die Apparate müssen mit Heiz- oder auch Kühlvorrichtung versehen sein, da die Temperatur, bei der die Chlorierung am glattesten verläuft, von Fall zu Fall verschieden ist. Daß man auf Dichtung des Apparats den größten Wert legen muß, ist bei der Giftigkeit des Halogens selbstverständlich. Einen Überschuß von diesem vermeidet man, wo es angeht. Nötigenfalls muß er nach Beendigung der Reaktion entfernt werden, indem man ihn durch Erwärmen des Reaktionsproduktes, selten durch einen Luft- oder Kohlensäurestrom verjagt oder ihn durch schweflige Säure oder Natriumbisulfit unschädlich macht. Letzteres Reagens empfiehlt sich, weil es wesentlich mehr schweflige Säure als eine wässerige Lösung enthält. Reaktionsgleichungen: $H_2SO_3 + H_2O + Cl_2 = H_2SO_4 + 2HCl$; $NaHSO_3 + H_2O + Cl_2 = NaHSO_4 + 2HCl$. Die vollständige Entfernung des Halogens kann ev. durch Jodkaliumstärkepapier, das nicht mehr gebläut werden darf, konstatiert werden. Während des Prozesses unverbraucht entweichendes Chlor leitet man zweckmäßig in Kalkmilch. Chlorwasserstoff, der oft in großen Mengen als Nebenprodukt abfällt, kann auf Chlorsulfonsäure verarbeitet werden. Meist dient er zur Herstellung von Salzsäure, die sich durch große Reinheit auszeichnet.

Manchmal würde die Salzsäure den glatten Reaktionsverlauf hindern, indem sie kondensierend wirkt. Dann stumpft man sie während der Operation durch Natriumacetat, Calciumcarbonat u. s. w. ab. Selten wird nascierendes Chlor in der Technik angewendet. Man stellt es durch Einwirkung von Chlorkalk oder besser von Natrium- oder Kaliumchlorat auf Salzsäure dar. Die Reaktion muß stets bei Gegenwart von Wasser vorgenommen werden. Da sie quantitativ verläuft, so bietet sie den Vorteil, daß sie eine genaue Berechnung der anzuwendenden Chlormenge gestattet. Über die Reinigung der Reaktionsprodukte lassen sich keine allgemeingültigen Regeln aufstellen. Häufig sind sie direkt für Verwendung oder Weiterverarbeitung genügend rein. Andernfalls werden sie einer Destillation, Krystallisation u. s. w. unterworfen.

1. Chlorierung mit elementarem Halogen bei Abwesenheit von Katalysatoren. Naturgemäß vermeidet man es, feste Körper der direkten Chlorierung zu unterwerfen; denn diese läßt sich dann selbst bei energischem Rühren nicht einheitlich gestalten, und trotz guter Kühlung ist lokale Überhitzung nicht zu vermeiden. Doch verfuhr A. RAHTJEN (*D. R. P.* 139 838) ursprünglich so zur Erzeugung von Mono- und Dichlorindigo. Flüssige Körper lassen sich bei weitem am bequemsten in Halogenderivate überführen. So gewinnt man z. B. o-Chlorphenol, indem man in 94 *kg* Phenol bei 150—180° 71 *kg* Chlor einleitet (*Merck, D. R. P.* 76597). Das Produkt ist aber nicht frei von Isomeren. Benzalchlorid erhält man durch Chlorierung von Toluol bzw. Benzylchlorid (s. Benzaldehyd, Bd. **II**, 206), Benzotrichlorid (s. Benzoesäure, Bd. **II**, 226) durch Einleiten von Chlor in siedendes Toluol, bis dieses nicht mehr an Gewicht zunimmt. Gase nehmen das Halogen beim Zusammenleiten auf. Aus Äthylen entsteht so Äthylenchlorid (Bd. **I**, 758). Acetylen wirkt unter Explosion auf Chlor ein, indem sich viel freie Kohle neben Chlorwasserstoff bildet. Man erhält aber Dichloräthylen, wenn man das Gemisch theoretischer Mengen obiger Gase bei mindestens 150° durch capillare Räume leitet, oder auch ohne letztere bei Verwendung eines großen Überschusses von Acetylen (*Griesheim, D. R. P.* 254 069, 264 006). Perchloräthylen wird nach einer schon von FARADAY aufgefundenen Reaktion durch Einwirkung von Chlor in Hexachloräthan technisch übergeführt (s. Acetylenchloride, Bd. **I**, 162).

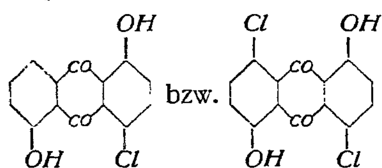
In zahlreichen Fällen muß die Wirkung des Halogens durch Verdünnungsmittel gemäßigt werden. So dient schon bei der eben erwähnten Herstellung von Dichloräthylen überschüssiges Acetylen diesem Zweck. Doch wird man es fast stets vorziehen, flüssige Verdünnungsmittel anzuwenden, in denen man den zu chlorierenden Körper löst oder suspendiert. Als solche kommen in Betracht: Wasser, Salzsäure, Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure, Phosphoroxychlorid, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachloräthan, Nitrobenzol, Trichlorbenzol u. a. m. Wasser verwendet man z. B. bei der Chlorierung des Acetons, das in Monochloraceton übergeht (P. FRITSCH, *D. R. P.* 69039). Bei diesem Prozeß muß die freiwerdende Salzsäure, welche Kondensationserscheinungen hervorrufen würde, durch Zusatz von Marmor neutralisiert werden. m-Kresol wird mit Tetrachlorkohlenstoff verdünnt, bevor man es der Chlorierung unterwirft (W. LOSSEN, *D. R. P.* 155 631 bzw. *Kalle, D. R. P.* 90847). Das entstehende Chlor-m-kresol dient als Desinfektionsmittel, jedoch dürfte letztere Verbindung zweckmäßiger mit Sulfurylchlorid hergestellt werden. Schwefelkohlenstoff wird bei der Herstellung von p-Chlor-m-oxybenzoesäure (*Merck, D. R. P.* 74493) verwendet. Nitrobenzol hat als Verdünnungsmittel eine stetig steigende Bedeutung erlangt, weil es leichter wasserfrei zu erhalten ist und größere Lösungskraft als die niedriger siedenden Flüssigkeiten hat. So wird das Dichloranthracen, welches zur Gewinnung von Anthrachinondisulfosäure (Ausgangsmaterial für Iso- und Flavopurpurin) dient, durch Chlorierung von Anthracen in Nitrobenzol gewonnen, und die Einwirkung von Chlor auf Indigo gelingt am besten, wenn man ihn in eben diesem Mittel suspendiert (*Ciba, D. R. P.* 193 971; *BASF, D. R. P.* 234 961, 235 631). Stetes Rühren ist hierbei erforderlich, Kühlung namentlich bei Beginn der Reaktion. Wasserentziehende Verdünnungsmittel, wie *konz.* Schwefelsäure, bieten gleichzeitig Schutz gegen Zersetzungen. So wird z. B. durch *konz.* Schwefelsäure die Abspaltung von Sulfogruppen bei der Chlorierung der Anthrachinon-β-sulfosäure gehindert (*BASF, D. R. P.* 216 071) — sie nimmt in 1,4-Stellung Chloratome auf —, während, wenn man sie in Salzsäure chloriert, glatt β-Chloranthrachinon entsteht (*Bayer, D. R. P.* 205 195). Ein Gemisch von 50% 3,6-, 30—35% 3,4- und 15—20% 4,5-Dichlorphthalsäureanhydrid entsteht, wenn man in eine Lösung von 600 Tl. Phthalsäureanhydrid in 3240 Tl. rauchender Schwefelsäure (23% SO_3) bei 40—60° Chlor einleitet, bis eine Gewichtszunahme von 580 Tl. erfolgt ist (C. GRAEBE, *B.* **33**, 2020 [1900]).

Sehr eigenartig verläuft die Chlorierung von Anilin bei Gegenwart von überschüssigem Chlorwasserstoff in einem neutralen Lösungsmittel. Es entstehen hierbei die Verbindungen



(*Durand, D. R. P.* 400254; *F. P.* 562566; *E. P.* 193843 [1923], 198676 [1923], 562566; *Schw. P.* 104791, 105644/8). Die technische Verwertbarkeit der interessanten Reaktion ist allerdings zweifelhaft. Alkylierte aromatische Amine lassen sich in salzsaurer Lösung glatt chlorieren. So entsteht z. B. aus 4-Dimethylamino-1-methylbenzol das 3-Chlor-4-dimethylamino-1-methylbenzol (*I. G., D. R. P.* 453427).

Nascierendes Chlor, das man, wie gesagt, durch Zusammenwirken von Natrium- oder Kaliumchlorat und Salzsäure in Anwesenheit der zu chlorierenden Substanz entwickelt, kommt technisch nicht sehr oft zur Anwendung, weil man mit fertigem Halogen fast stets auskommt. Als Beispiel sei die Herstellung der m-Chlor-p-oxybenzoesäure (*Heyden, D. R. P.* 69116), die längere Zeit zur Fabrikation von Brenzcatechin diente, angeführt. 414 *kg* p-Oxybenzoesäure werden in 600 *kg* Eisessig unter Zusatz von 380 *kg konz.* Salzsäure gelöst bzw. suspendiert. Man trägt nach und nach 122,5 *kg* Kaliumchlorat unter mäßiger Kühlung ein und fällt schließlich durch Wasser das quantitativ entstandene Chlorierungsprodukt aus. Analog chloriert man p-Phenolsulfosäure, um o-Chlorphenol-p-sulfosäure zu erhalten (M. Hazard-Flamand, *D. R. P.* 141751). Namentlich im Anthracengebiet wird diese Chlorierungsmethode oftmals empfohlen. Mittels ihrer führt man z. B. Anthrarufin in p-Mono- und p-Dichloranthrarufin (R. Wedekind, *D. R. P.* 167743), Alizarin



in Chloralizarin (R. Wedekind, *D. R. P.* 189937), 1,5-Diaminoanthrachinondisulfosäure in ein Dichlorderivat (*Bayer, D. R. P.* 126393) über. Läßt man in eine 100° heiße Lösung von 20 *kg* anthrachinon-α-sulfosaurem Natrium in 600 *l* Wasser und 60 *kg* Salzsäure (20° *Bé*) eine Lösung von 20 *kg* Natriumchlorat in 200 *l* Wasser einlaufen, so entsteht glatt unter Abspaltung der Sulfogruppe α-Chloranthrachinon (*Bayer, D. R. P.* 205195). 1,4-Dichloranthrachinonsulfosaures Natrium liefert analog Trichloranthrachinon (*BASF, D. R. P.* 214714; s. auch *Bayer, D. R. P.* 205913, 214150 sowie Anthrachinon, Bd. I, 491). Chlorierung, Abspaltung von Sulfogruppen und gleichzeitig Oxydation finden statt, wenn man 1,8-Anthracendisulfosäure dem Verfahren unterwirft, indem 1,8-Dichloranthrachinon resultiert (*BASF, D. R. P.* 228876). Erwähnt sei noch, daß man Benzoesäure durch Behandlung mit einem Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure in m-Chlorbenzoesäure überführen kann (*D. R. P.* 266577).

2. Chlorierung mit elementarem Halogen bei Gegenwart von Katalysatoren. Zu den physikalisch wirksamen Katalysatoren gehört das Licht, sei es nun das der Sonne oder einer künstlichen, an ultravioletten Strahlen reichen Lichtquelle, wie einer offenen Bogenlampe oder noch besser einer Quecksilberdampflampe. Das künstlich erzeugte Licht hat den unschätzbaren Vorteil, daß es jederzeit und in konstanter Stärke zur Verfügung steht. Vor chemischen Katalysatoren zeichnen sich die physikalischen dadurch aus, daß sie keinerlei Substanz in das Reaktionsprodukt bringen, deren Entfernung oft nicht leicht ist, und daß sie den Prozeß meist glatter, vielfach auch billiger gestalten. Bekannt ist, daß man Chloroform mit trockenem Chlor im direkten Sonnenlichte leicht in Tetrachlorkohlenstoff überführen kann, während

die Reaktion im zerstreuten Tageslicht sehr langsam erfolgt. Es wurde schon S. 321 auf die Tatsache hingewiesen, daß Sonnenlicht das Chlor in die Seitenkette des Toluols dirigiert. Daher nimmt man diese Chlorierung auch technisch am zweckmäßigsten in Glasgefäßen vor, die im Chlorcalciumbade erhitzt werden. Namentlich in den letzten Jahren hat man von der katalytischen Kraft künstlicher Lichtquellen mehrfach Gebrauch gemacht. So verbindet man Chlor mit Acetylen zu Acetylentetrachlorid (vgl. auch Acetylenchloride, Bd. I, 155), ohne Explosionen befürchten zu müssen, wenn man das Gasgemisch (2 *Vol.* Cl_2 und 1 *Vol.* C_2H_2) dem Licht einer Quarzquecksilberlampe aussetzt (J. H. LIDHOLM, *D. R. P.* 201 705, 204 516). Diese wird von einem Strom von 3—5 *Amp.* und 60—75 *V* gespeist. Ihre Intensität kann stets so bemessen werden, daß Explosionen ausbleiben, auch wenn man auf die ursprünglich angewendete Verdünnung des Gasgemisches mit Kohlensäure verzichtet. In ruhiger Reaktion bildet sich Acetylentetrachlorid, das etwa 10% Dichloracetylen enthält. Das Verfahren ist allerdings gegenüber denen, welche chemische Katalysatoren und flüssige Verdünnungsmittel benutzen, nicht konkurrenzfähig (s. u.). Die weitere Überführung des Acetylentetrachlorids in Penta- und Hexachloräthan unter dem Einfluß des künstlichen Lichtes macht keinerlei Schwierigkeiten. Bei dieser Chlorierung muß die Temperatur durch Kühlung auf 50—60° gehalten werden. Bei Anwendung von etwa 10% Chlor über die berechnete Menge hinaus resultiert im wesentlichen Pentachloräthan, verunreinigt mit etwa 10% Hexachloräthan, das durch Fraktionierung oder Dampfdestillation abgetrennt wird. Bei Verwendung größerer Chlormengen (4 Atome) krystallisiert bald Hexachloräthan im Reaktionsgefäß aus. Es wird abgepreßt. Die Mutterlauge wird nach Zusatz einer neuen Menge Acetylentetrachlorid weiter chloriert (SALZBERGWERK NEUSTASSFURT und V. TEILNEHMER, *D. R. P.* 248 982). Auch die Chlorierung des Methans unter dem Einfluß des Lichtes ist Gegenstand eines Patents (*D. R. P.* 222 919, J. WALTER), das aber vorläufig noch keinen technischen Wert hat. Sie führt je nach den Arbeitsbedingungen zu Chlormethyl, Methylenchlorid, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Ein Gehalt des Methans an Wasserstoff (1—2 *Vol.-%*) soll den Eintritt der Reaktion sehr erleichtern. Der Beleuchtung gleich wirken stille elektrische Entladungen (J. PFEIFFER und E. SZARVASY, *D. R. P.* 242 570).

Die Bildung von Phosgen (J. DAVY, 1811), einmal durch Belichtung eingeleitet, verläuft sehr regelmäßig, wenn man die Gase im molekularen Verhältnis zusammenbringt. Sie wird durch Tierkohle, deren adsorbierende Kraft hier von Bedeutung ist, derart beschleunigt, daß Kühlung notwendig wird und jede Lichtquelle überflüssig ist (s. Chlorkohlenoxyd, Bd. III, 351) (TH. WILM und G. WISCHIN, *A.* **147**, 150 [1888]; A. EMMERLING und LENGYEL, *B.* **2**, 546 [1869]; E. PATERNÒ, *Gazz. Chim. Ital.* **8**, 233 [1878]). Osramhalbwattlampen von außerordentlicher Lichtstärke verwendet man bei der Chlorierung von Ameisensäuremethylester und Chlorameisensäuremethylester, wobei als Endprodukt Perchlorameisensäuremethylester resultiert (s. Chlorkohlensäuremethylester, Bd. III, 358).

Wesentlich häufiger bedient man sich chemischer Katalysatoren bei der Chlorierung. Zwar hat man eine große Anzahl katalytisch wirksamer Substanzen kennengelernt, doch werden technisch nur sehr wenige, am meisten Eisen und seine Verbindungen, vereinzelt Antimonchloride, Jod, Schwefel, Kupferchlorid u. a. m., angewendet. Weitgehend entwässerten Bauxit empfiehlt die RHENANIA-KUNHEIM, VEREIN CHEMISCHER FABRIKEN A. G., Berlin, im *D. R. P.* 443 020 als Katalysator für die Herstellung von Phosgen, Äthylchlorid u. s. w.

Eisen wird in Form von Pulver oder Spänen, als wasserfreies Chlorid, ausnahmsweise auch als Chlorür gebraucht. Das letztere benutzt man z. B. bei der Chlorierung der m-Oxybenzoesäure (*Merck, D. R. P.* 74493). 138 *kg* der Säure werden in der 3—4fachen Menge Schwefelkohlenstoff suspendiert und nach Zusatz von ½ *kg* $FeCl_2$ mit 75 *kg* Chlor behandelt. Die entstandene p-Chlor-m-oxybenzoe-

säure kann zur Darstellung von Brenzcatechin dienen. Eisen und Eisenchlorid, häufig auch in Mischung verwendet, sind ausgezeichnete Chlorüberträger. Peinlichster Ausschluß von Wasser ist für die Ausbeute von wesentlicher Bedeutung. Außerdem braucht man umsoweniger von dem Katalysator, je trockener die Materialien sind. Ein Zusatz von 1% sublimiertem Eisenchlorid genügt fast stets. Meist ist es notwendig, das $FeCl_3$ dem Reaktionsprodukt vor der nachfolgenden Destillation, wenn diese höhere Temperatur erfordert, zu entziehen, weil sonst Materialverlust durch Nebenreaktionen eintreten würde. Doch kann man derartigen Komplikationen aus dem Wege gehen, wenn man durch Anwendung eines Vakuums die Destillationstemperatur herabsetzt. Der Gebrauch von Eisen und seinem Chlorid ist namentlich zur technischen Herstellung aromatischer Chlorverbindungen angebracht. So wurde schon in Bd. **II**, 268, die Herstellung von Chlorbenzol beschrieben. Man leitet in ein heißes Gemisch von 60 *kg* Benzol und 1 *kg* $FeCl_3$ so lange Chlor ein, bis eine Gewichtszunahme von 20—21 *kg* stattgefunden hat. Das entstandene Öl muß mit Wasser und Alkalien gewaschen werden, bevor es fraktioniert wird. Vereinfacht wird die Operation, wenn man auf 300 *kg* Benzol 1 *kg Fe* und 1 *kg* $FeCl_3$ anwendet und das Chlorierungsprodukt im Vakuum abdestilliert. Der eisenhaltige Rückstand hat dann an katalytischer Kraft gewonnen und kann ohne weiteres von neuem benutzt werden (CHEM. FABRIK VORM. FAHLBERG, LIST & CO., *D. R. P.* 219 242). Stets entstehen bei diesem Prozeß als Nebenprodukt etwas p-Dichlorbenzol und ein nicht trennbares Gemisch von Dichlorbenzolen. Der entweichende Chlorwasserstoff wird natürlich aufgefangen. Das Eisenchloridverfahren dient mit unwesentlichen, durch die Natur des Ausgangsmaterials gegebenen Abweichungen auch zur Gewinnung von m-Chlornitrobenzol (Bd. **II**, 276), 1,2-Dichlor-4-nitrobenzol (Bd. **II**, 277; OEHLER, *D. R. P.* 167 297), 1-Chlor-3,5-dinitrobenzol (*D. R. P.* 108 165), o-Chlornitrotoluol (*BASF, D. R. P.* 234 912). Bei der Chlorierung von m-Dinitrobenzol (*Agfa, D. R. P.* 108 165) benutzt man Eisendraht als Überträger (Bd. **II**, 277), und Naphthalin nimmt so energisch das Halogen unter Bildung von 1,4- und 1,5-Dichlornaphthalin auf (*BASF, D. R. P.* 234 912), daß man nicht nur mit weniger als 1% $FeCl_3$ auskommt, sondern sogar noch in Verdünnung mit Tetrachlorkohlenstoff und bei sehr niedriger Temperatur (—10° bis 0°) arbeiten muß. Die Vereinigung des Acetylens mit Chlor hat anfangs große Schwierigkeiten bereitet (vgl. Bd. **I**, 155). Doch sind diese auf verschiedenen Wegen überwunden worden. So wendet *Griesheim* (*D. R. P.* 204 883) ein festes Verdünnungsmittel (Sand) an und Eisenpulver als Kontaktsubstanz, während ein einfach konstruierter Apparat die stete Entfernung des gebildeten Acetylentetrachlorids ermöglicht. Das zweckmäßigste Verfahren scheint z. Z. das von G. ORNSTEIN (*D. R. P.* 241 559) und E. HOOFER und M. MUGDAN (*A. P.* 985 528) zu sein. Diese benutzen Eisen bzw. Eisenchlorid als Katalysator und Acetylentetrachlorid selbst als Lösungsmittel für die Gase. Da diese Flüssigkeit Chlor reichlich, Acetylen aber wenig löst, so muß letzteres unterhalb des ersteren einströmen, so daß der aufsteigende Kohlenwasserstoff stets überschüssiges Halogen antrifft. Kühlung ist notwendig. Das Verfahren kann kontinuierlich gestaltet werden. Es gestattet im Gegensatz zu dem jetzt fast noch überall im Gebrauch befindlichen, welches Antimonpentachlorid verwendet, eine sehr einfache Reinigung des Acetylentetrachlorids. Eine Zeitlang wurde zur Gewinnung desselben Körpers auch ein Gemisch von Eisen und Chlorschwefel als Katalysator verwendet (SALZBERGWERK NEUSTASSFURT, *D. R. P.* 174 068). Nur bei Anwesenheit von Eisen bildet Acetylen mit S_2Cl_2 eine Doppelverbindung, die bei der Chlorierung Acetylentetrachlorid, bei erhöhter Temperatur auch Hexachloräthan liefert (Bd. **I**, 162). Über die Verwendung von Chlorschwefel und Eisen zur Fabrikation von Tetrachlorkohlenstoff aus Schwefelkohlenstoff s. u.

Antimonpentachlorid ist verschiedentlich als Chlorüberträger im Gebrauch (vgl. K. STEINER, *Monatsh. Chem.* **36**, 825 [1915]). Zurzeit wird Acetylentetrachlorid

mit seiner Hilfe von einer ganzen Reihe von Fabriken hergestellt (*Consortium, D. R. P.* 154 657). Es sei verwiesen auf die in Bd. **I**, 156, gemachten Angaben. Der Katalysator bildet mit 1 und 2 *Mol.* Acetylen Doppelverbindungen, die bei der Chlorierung unter Bildung von Acetylentetrachlorid und Regeneration des Antimonpentachlorids zerlegt werden. Letzteres bleibt auch in großer Verdünnung lange wirksam. Von vornherein wird fertiges Acetylentetrachlorid als Lösungs- und Verdünnungsmittel benutzt. 95% des angewendeten Acetylens treten in Reaktion. In der aromatischen Reihe verwendet man Antimonpentachlorid bei der Chlorierung des Phthalsäureanhydrids (*D. R. P.* 32564). Man erhitzt 5 *kg* mit 30 *kg* $SbCl_5$ auf etwa 200° und leitet 8—12ʰ Chlor ein. Dann destilliert man das $SbCl_5$ und schließlich das Tetrachlorphthalsäureanhydrid ab. Wie man sieht, werden hier von dem Überträger solche Mengen angewendet, daß man ihn als Chlorierungsmittel selbst betrachten muß. Das Verfahren dürfte aber kaum mehr für die Herstellung von Tetrachlorphthalsäure in Betracht kommen (s. u.). p-Toluolsulfochlorid (85 *kg*) nimmt nach Zusatz von Antimontrichlorid (2 *kg*) 1 Atomgewicht *Cl* bei der Chlorierung auf. Kocht man das Reaktionsprodukt mit 80%iger Schwefelsäure, so erhält man o-Chlortoluol, das zur Gewinnung von o-Chlorbenzaldehyd dient (*Ciba, D. R. P.* 133 000). Als Verdünnungsmittel kann manchmal Nitrobenzol dienen, so bei der Herstellung von Trichlorindigo (G. Engi und H. Kraft; *Ciba, A. P.* 899 863).

Jod wird seines hohen Preises wegen in der Technik nur selten als Chlorüberträger angewendet. Es nimmt in geringer Menge an der Reaktion teil, während es zum größten Teil als Chlorjod entweicht. Mehrfach wird es in Gegenwart von *konz.* oder rauchender Schwefelsäure angewendet. Das Schwefelsäureanhydrid bindet dann den Chlorwasserstoff in Form von Chlorsulfonsäure. 1,4,5,8-Tetrachloranthrachinon scheidet sich ab, wenn man 50 *kg* Anthrachinon und 1 *kg* Jod in 500 *kg* Monohydrat löst und bei 130° die berechnete Menge Halogen einleitet (*Bayer, D. R. P.* 228 901). 10 *kg* Phthalsäureanhydrid werden in 30 *kg* rauchender Schwefelsäure unter Zusatz von $^1/_2$ *kg* Jod aufgenommen. Man beginnt die Chlorierung bei 50—60° und steigert die Temperatur allmählich auf 200° (N. Juvalta, *D. R. P.* 50177). Dann destilliert man den größten Teil der entstandenen Chlorsulfonsäure ab und gießt den Rückstand auf Eis, um das Tetrachlorphthalsäureanhydrid auszufällen. Auch Dichlorphthalsäureanhydride kann man nach demselben Verfahren erhalten (Villiger, *B.* **42**, 3530, 3518 [1909]). 2,5-Dichlorbenzaldehyd ist Hauptprodukt bei der Chlorierung von Benzaldehyd in Gegenwart von Antimonpentachlorid und Jod (R. Gnehm und E. Bänziger, *B.* **29**, 875 [1896]; *A.* **296**, 62 [1897]).

Schwefel und Dichlorschwefel sind öfters gebrauchte, sehr wirksame Katalysatoren. Ersterer dient bei der Chlorierung der Essigsäure. Man muß bei ihrer Siedetemperatur arbeiten, weil in der Kälte vorwiegend Acetylchlorid entsteht. Die Menge Eisessig, die auf diese Weise in Chloressigsäure für die Indigofabrikation übergeführt wird, beträgt viele 1000 *t* jährlich. Wahrscheinlich beruht die Wirksamkeit des Katalysators auf seiner Verwandlung in SCl_4. Tetrachlorkohlenstoff wird in Deutschland wohl ausschließlich nach dem 1843 von H. Kolbe angegebenen Verfahren durch direkte Chlorierung von Schwefelkohlenstoff hergestellt. Dieser verbraucht 6 *Cl*-Atome, um 1 *Mol.* CCl_4 und 1 *Mol.* S_2Cl_2, das die Reaktion katalytisch beschleunigt, zu bilden. Sie verläuft sehr kompliziert. Als Zwischenprodukte sind $CSCl_2$ und $CCl_3 \cdot SCl$ mit Sicherheit nachgewiesen (B. M. Margosches, *Chem. Vorträge* **1906**, H. 5—7). In Frankreich bedient man sich vielfach des Urbainschen Verfahrens (*F. P.* 308 916). Man kocht 2 *kg* Chlorschwefel (oder auch sublimiertes Aluminiumchlorid) $^1/_2$ʰ lang mit 200 *kg* Schwefelkohlenstoff, läßt dann abkühlen und leitet trockenes Chlor ein. Es ist möglich, die Darstellung des Schwefelkohlenstoffs mit der des Tetrachlormethans zu einer Operation zusammenzufassen, indem man Chlorschwefeldämpfe, mit überschüssigem Chlor gemischt, bei 900° über Kohle leitet (*A. P.* 735 948). Dann entsteht intermediär Schwefelkohlenstoff,

der durch Chloreinwirkung immer wieder in CCl_4 und S_2Cl_2 zerfällt, so daß man von letzterem nur wenig braucht. Doch sind zur völligen Sicherung dieses Reaktionsverlaufs noch Katalysatoren nötig: Phosphor-, Arsen- oder Antimonchloride, Eisenchlorid (A. C. und P. R. COMBES, *D. R. P.* 204 942), Manganchlorür (E. F. CÔTE und P. PIERRON, *F. P.* 316971, 355423, 357781) u. s. w. Zur Entfernung von gelöstem Chlor und Schwefel kocht man den Tetrachlorkohlenstoff mit etwas Eisenspänen. Er dient bekanntlich jetzt in großen Mengen als Lösungs- und Extraktionsmittel für Öle, Harze, Fette, Lacke, Kautschuk u. s. w. und wird zur Entfettung von Knochen, Rohwolle, Sämereien und statt des Benzins in Wäschereien gebraucht.

Über Phosphorpentachlorid als Katalysator s. *BASF, D. R. P.* 234913, Darstellung von Benzylchloridsulfochlorid.

3. Chlorierung mittels chlorhaltiger Verbindungen. Indirekte Verfahren, Chlor in organische Verbindungen einzuführen, werden außerordentlich oft angewendet. Am wichtigsten ist die Anlagerung von Chlorwasserstoff an eine Doppelbindung, der Ersatz von Wasserstoff und der von Hydroxyl durch Chlor und der Ersatz der Diazoniumgruppe durch das Halogen. Im Gegensatz zu dem Arbeiten mit elementarem Chlor gestatten diese Methoden eine ungemein mannigfache Verwendung.

Unterchlorigsaure Salze, namentlich Chlorkalk, werden öfters in der Großtechnik zur Fabrikation von Chlorverbindungen benutzt, so namentlich zur Herstellung von Chloroform (s. d.) aus Alkohol, der hierbei zunächst durch gleichzeitige Chlorierung und Oxydation in Chloral und dessen Derivate übergeht. Der Prozeß kann auch elektrolytisch ausgeführt werden; doch ersetzt man das Calcium dann besser durch Barium, welches als Bariumhypochlorit in statu nascendi zur Wirkung gelangt (B. WÄSER, *Chem.-Ztg.* **34**, 141 [1910]). Wichtiger ist die Darstellung von Chloroform aus Aceton und Chlorkalk. Hierbei entsteht Trichloraceton als Zwischenprodukt, das durch den Kalk gespalten wird (Ausbeute bis 90%). Der Kampfstoff Chlorpikrin wird aus Pikrinsäure durch Behandlung mit Chlorkalk gewonnen (A. W. HOFMANN, *A.* **139**, 111 [1866]). 3,3-Dichlorbenzidin wird mittels Chlorkalks aus Diacetbenzidin unter nachfolgender Verseifung gewonnen (*Levinstein, D. R. P.* 94410). Bei dieser Chlorierung hat man für feinste Verteilung der Acetylverbindung Sorge zu tragen und die Temperatur mittels Eiszusatzes möglichst bei 0^0 zu halten. Seltener braucht man Natriumhypochlorit zu Chlorierungen. Doch sei erwähnt, daß man mit seiner Hilfe Phenol in o-Chlorphenol (TH. CHANDELON, *B.* **16**, 1749 [1883]), die beiden Naphthole in Monochlorderivate (*Kalle, D. R. P.* 167458, 168824) überführen kann, desgleichen p-Phenolsulfosäure in o-Chlor-p-phenolsulfosäure, p-Toluolsulfosäure in o-Chlor-p-toluolsulfosäure (*M. L. B., D. R. P.* 286712) und Phthalsäure in 4-Chlorphthalsäure (AUERBACH, *Chem.-Ztg.* **4**, 407; *Jahrber. Chem.* **1880**, 862; EGERER und H. MEYER, *Monatsh. Chem.* **34**, 75, 81 [1913]).

Freie unterchlorige Säure, erhalten aus Chlorkalk und Kohlensäure, wird gebraucht, um Äthylen in Äthylenchlorhydrin (Bd. **I**, 756) überzuführen.

Chlorschwefel, S_2Cl_2. Über seine Verwendung zur Darstellung von Acetylentetrachlorid ist bereits S. 326 gesprochen worden. Sie wird durch die gleichzeitige Anwesenheit von Eisen ermöglicht. In gleicher Weise benutzt man dieselben Substanzen zur Gewinnung von Tetrachlorkohlenstoff aus Schwefelkohlenstoff. Den bei der Chlorierung des letzteren abfallenden Chlorschwefel nach der Gleichung $CS_2 + 2\,S_2Cl_2 = CCl_4 + 6\,S$ auszunutzen, gelingt nur mittels eines Katalysators, z. B. Eisen (MÜLLER und DUBOIS, *D. R. P.* 72999; vgl. W. E. DÖRFLINGER, *A. P.* 992551; J. MACKAYE, *A. P.* 1009428). Man braucht auf 76 *kg* CS_2 405 *kg* S_2Cl_2 und etwa $^1/_2$ *kg Fe*. Bei etwa 60^0 beginnt die Reaktion. Sie wird durch kurzes Kochen zu Ende geführt. Der beim Erkalten sich in großen Massen abscheidende Schwefel wird in CS_2 und S_2Cl_2 zurückverwandelt. Auch dieses Verfahren wird praktisch ausgeführt. Weiterhin kann Chlorschwefel zur Darstellung von Chlorhydrinen aus

den entsprechenden Alkoholen, so von Glykolchlorhydrin $ClCH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ aus Glykol $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ und namentlich von Monochlorhydrin aus Glycerin dienen:



$$2\,HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH + 2\,S_2Cl_2 = 2\,ClCH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH + 2\,HCl + SO_2 + 3\,S$$

(DEUTSCHE SPRENGSTOFF-A.-G., Hamburg, *D. R. P.* 201 230, 229 536, 229 872; s. auch Chlorhydrine, Bd. III, 319). Den Schwefel entfernt man aus dem Reaktionsprodukt, indem man es auf 120° erhitzt. Er schmilzt zusammen, wird abgelassen und ist nach dem Erstarren direkt verkaufsfähig. Zu berücksichtigen ist bei dem Gebrauch von Chlorschwefel, daß man leicht Schwefel in die Verbindungen hineinbringt.

Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2, gewinnt von Tag zu Tag steigende Bedeutung als Chlorierungsmittel. Es eignet sich nahezu für alle in praxi vorkommenden Fälle. Der Grund liegt darin, daß es — wie es leicht aus SO_2 und Cl_2 entsteht — außerordentlich glatt sein Halogen unter Bildung von schwefliger Säure und Salzsäure abgibt. Erstere kann leicht wieder zu Sulfurylchlorid regeneriert werden. Statt der Verbindung kann man manchmal sogar die Komponenten SO_2 und Cl_2 verwenden. Vielfach ist allerdings der Preis der Verwendung des Sulfurylchlorids hinderlich. Acetylchlorid kann man leicht durch Behandlung von Natrium- oder Calciumacetat mit SO_2Cl_2 darstellen (*Verein f. chem. Ind., D. R. P.* 63593; A. WOHL, *D. R. P.* 151 864). Innigste Mischung der Reagenzien ist zur Erzielung guter Ausbeuten notwendig. Es bildet sich zunächst eine Doppelverbindung von Sulfurylchlorid mit dem Calciumsalz, deren Zersetzung erst beim Erwärmen vor sich geht. Eine ähnliche Verbindung entsteht auch aus SO_2 und Natriumacetat, die dann mit Chlor in Reaktion gebracht wird (*M. L. B., D. R. P.* 210 805). Energisches Rühren und gute Kühlung sind bei Durchführung des Prozesses nötig. Es sei hierzu bemerkt, daß Acetylchlorid zumeist nicht um seiner selbst willen, sondern als Zwischenprodukt für Essigsäureanhydrid fabriziert wird. Deshalb läßt man die Reaktion bei Gegenwart von überschüssigem essigsauren Salz vor sich gehen, mit dem sich das Acetylchlorid zu Anhydrid umsetzt. Die *Agfa* hat sich ein Verfahren zur Darstellung von Essigsäureanhydrid patentieren lassen (*D. R. P.* 244 602), nach dem letzteres selbst zunächst als Lösungsmittel für SO_2 und Cl_2 dient, die man dann auf Natriumacetat einwirken läßt. Monochloressigsäure wird durch Behandlung von Eisessig mit Sulfurylchlorid in guter Ausbeute erhalten (*Verein f. chem. Ind., D. R. P.* 63593; A. WOHL, *D. R. P.* 146 796). Besonders glatt verläuft der Prozeß bei Gegenwart von etwas Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (H. BLANK, *D. R. P.* 157 816). 60 *kg* Essigsäure, 150 *kg* Sulfurylchlorid und 0,6 *kg* Acetylchlorid werden bis zum Aufhören der Gasentwicklung auf 55—60° und dann noch kurze Zeit auf den Siedepunkt des Sulfurylchlorids erwärmt. Das Reaktionsprodukt erstarrt beim Abkühlen zu reiner Chloressigsäure. Auch zur Herstellung des Benzylchlorids aus Toluol kann man sich des gleichen Verfahrens bedienen (A. WOHL, *D. R. P.* 139 552, 160 102, 162 394), doch ist es nicht mit dem üblichen, das sich elementaren Chlors bedient, konkurrenzfähig. Wie Toluol, so nimmt auch 2-Methylanthrachinon das Chlor des Sulfurylchlorids in der Seitenkette auf (*BASF, D. R. P.* 216 715). Läßt man dagegen die Einwirkung bei Gegenwart von Jod erfolgen, so entsteht 1-Chlor-2-methylanthrachinon (F. ULLMANN und H. BINZER, *B.* 49, 737 [1916]). β-Aminoanthrachinon, Indigo und indigoide Farbstoffe, Indanthren und Isoviolanthron werden mit Sulfurylchlorid so leicht chloriert, daß man Verdünnungsmittel (Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Eisessig, Nitrobenzol) verwenden muß, um glatten Reaktionsverlauf zu erzielen (*BASF, D. R. P.* 157 449, 158 951, 217 570; *M. L. B., D. R. P.* 168 683; *Bayer, D. R. P.* 245 794). Bei der Einwirkung von SO_2Cl_2 auf m-Kresol entsteht p-Chlor-m-kresol, welches alle anderen Phenole an Desinfektionskraft übertrifft. Es kann auch aus technischem m-Kresol, das etwa 40% p-Kresol enthält, gewonnen werden (F. RASCHIG, *D. R. P.* 232 071). Man wendet dann nur die auf das vorhandene m-Kresol berechnete Menge Sulfurylchlorid an. p-Kresol bleibt unter

diesen Bedingungen unverändert und kann leicht vom entstandenen p-Chlor-m-kresol getrennt werden. Mit Sulfurylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid führt O. SILBERRAD (*Journ. chem. Soc. London* **127**, 2677 [1925]) Toluol in Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und sogar Pentachlortoluol über. Ein Gemisch von Sulfurylchlorid, Chlorschwefel und Aluminiumchlorid empfehlen derselbe Autor und A. BOAKE ROBERTS & Co. LTD., London (*E. P.* 193 200 [1921]), um hochchlorierte Derivate des Benzols, Naphthalins, Anthrachinons, Indanthrens u. s. w. herzustellen, ein Verfahren, dessen technische Ausnutzung aber wohl kaum ökonomisch erscheint.

Phosphorpentachlorid, PCl_5. So groß die Bedeutung dieses Körpers für die Herstellung wissenschaftlicher Chlorpräparate ist, so gering ist sie für technische Zwecke. Läßt man ihn auf Alkohole oder manche Phenole einwirken, so wird deren Hydroxyl gegen Cl ausgetauscht. Man erhitzt beispielsweise Fluorescein (1 *Mol.*) mit Phosphorpentachlorid (2 *Mol.*) 2^h auf 100° (A. BAEYER, *A.* **183**, 18 [1876]). Es entsteht sog. Fluoresceinchlorid, $C_{20}H_{10}Cl_2O_3$, das zur Fabrikation von Rhodaminen dient. 1-Oxyanthrachinon wird in glatter Weise in 1-Chloranthrachinon mittels PCl_5 verwandelt (s. Bd. I, 492). Santalol liefert Santalylchlorid (*Bayer, D. R. P.* 203 849), mit dessen Hilfe verschiedene Heilmittel gewonnen werden.

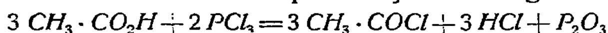
Naphthole liefern Chlornaphthaline (RIMARENKO, *B.* **9**, 663 [1876]), aber in schlechter Ausbeute. Aus Fettsäuren, namentlich der höheren Reihen, kann man mit Phosphorpentachlorid Säurechloride herstellen: $x \cdot CO_2H + PCl_5 = x \cdot COCl + POCl_3 + HCl$ (CAHOURS, *A.* **60**, 255 [1846]; **70**, 39 [1849]). Aus Phthalsäureanhydrid gewinnt man Phthalylchlorid. In Aldehyden und Ketonen ersetzt man mittels Phosphorpentachlorids den Sauerstoff durch Chlor. So liefert Benzaldehyd Benzalchlorid, Benzophenon Benzophenonchlorid. Naphthalinsulfosäuren liefern mit PCl_5 zunächst Sulfochloride, bei höherer Temperatur aber Chlornaphthaline:



$$C_{10}H_7 \cdot SO_2Cl + PCl_5 = C_{10}H_7Cl + SOCl_2 + POCl_3$$

(CARIUS, *A.* **114**, 145 [1860]), ein Verfahren, das für Konstitutionsbestimmungen im Naphthalin erhebliche Wichtigkeit besitzt. Auch die Nitrogruppe läßt sich mit Phosphorpentachlorid durch Chlor ersetzen, so im α-Nitronaphthalin u. s. w. (DE KONINCK und MARQUART, *B.* **5**, 11 [1872]; vgl. ATTERBERG, *B.* **9**, 317, 926, 1187, 1730 [1876]). Alle diese Reaktionen haben aber nur wissenschaftliches Interesse.

Zur Herstellung von Säurechloriden kann man statt des Pentachlorids bekanntlich auch Phosphortrichlorid oder Phosphoroxychlorid gebrauchen:



$$3\,CH_3 \cdot CO_2H + 2\,PCl_3 = 3\,CH_3 \cdot COCl + 3\,HCl + P_2O_3$$

(BÉCHAMP, *Journ. prakt Chem.* [1] **65**, 495 [1855]; **68**, 489 [1856]);



$$2\,CH_3 \cdot CO_2K + POCl_3 = 2\,CH_3 \cdot COCl + KCl + KPO_3$$

(GERHARDT, *A.* **87**, 63 [1853]).

Antimonpentachlorid, $SbCl_5$. Seine Bedeutung als Katalysator ist schon S. 326 gewürdigt worden. Die Verwendung als Chlorierungsmittel beruht darauf, daß es leicht 2 Chloratome abgibt, indem es in Antimontrichlorid übergeht, das durch Chlorierung wieder zu $SbCl_5$ regeneriert wird. Das Verfahren ist z. B. zur Darstellung von Acetylentetrachlorid von H. K. TOMPKINS (*D. R. P.* 196 324) empfohlen und schon Bd. I, 156 genauer behandelt worden. Unwichtig ist die Verwendung von $SbCl_5$ zur Gewinnung von Trichlorindigo (G. ENGI und H. KRAFT, *Ciba, A. P.* 899 863) und 2,5-Dichlorbenzaldehyd (R. GNEHM, *A. P.* 314 932; derselbe und E. BÄNZIGER, *A.* **296**, 62 [1897]).

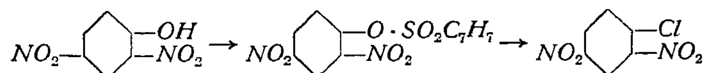
Chlorwasserstoff findet 2fache Anwendung zur Herstellung halogenhaltiger Körper: 1. indem man ihn an Verbindungen mit einer Doppelbindung anlagert, 2. indem man ihn auf Alkohole einwirken läßt, um OH durch Cl zu ersetzen. Die erste Reaktion wird in großem Maßstabe zur Fabrikation von Pinenchlorhydrat ausgeführt, das man weiterhin auf Camphen und synthetischen Campher verarbeitet (O. SCHMIDT, *Chemische Ind.* **29**, 241 [1906]). Bedingung zur Erzielung einer guten Ausbeute ist Innehalten niedriger Temperatur und absolute Trockenheit aller Materialien; vgl. auch Campher (Bd. III, 75).

Die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Alkohole führt zu Alkylchloriden: $CH_3 \cdot OH + HCl = H_2O + CH_3Cl$. Das bei der Reaktion entstehende Wasser wird zweckmäßig durch wasserentziehende Mittel gebunden, da es sonst verseifend wirken

und die Reaktion in die umgekehrte Richtung drängen würde. Die Verwendung von Calcium- oder Zinkchlorid führt zu fast quantitativen Ausbeuten. Doch kann man sie beim Arbeiten unter Druck entbehren, s. Äthylchlorid (Bd. **I**, 752) und Methylchlorid (Bd. **I**, 236). Glycerin wird durch Salzsäure in Mono- und Dichlorhydrin, $ClCH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ bzw. $ClCH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$, übergeführt (s. Chlorhydrine, Bd. **III**, 319). Man kann die Reaktion so leiten, daß ganz überwiegend der eine oder der andere Körper entsteht. Auch hier ermöglicht das Arbeiten im Autoklaven die Benutzung wasserhaltiger Säure. Verschiedene Katalysatoren (Essigsäure, manche Ester u. s. w.) wirken reaktionsbeschleunigend (*Boehringer, D. R. P.* 197 308, 197 309; *Griesheim, D. R. P.* 238 341; DEUTSCHE SPRENGSTOFF-A.-G., *D. R. P.* 180 668). Formaldehyd verhält sich dem Chlorwasserstoff gegenüber wie ein Glykol $HO \cdot CH_2 \cdot OH$. Je nach den Versuchsbedingungen liefert er Chlormethylalkohol, $ClCH_2 \cdot OH$, oder Oxychlormethyläther, $ClCH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot OH$ (MERKLIN und LÖSEKANN, *D. R. P.* 57621), während Trioxymethylen bei Anwesenheit von Methylalkohol in Chlormethyläther, $ClCH_2 \cdot O \cdot CH_3$, übergeht (E. WEDEKIND, *D. R. P.* 135 310).

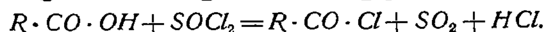
Kupferchlorür, $CuCl$. Seine Verwendung bei der SANDMEYERschen Reaktion (*B.* **17**, 1633) soll mit einigen Worten erläutert werden, obgleich die technische Bedeutung des Verfahrens gering ist. Kupferchlorür vereinigt sich mit einem Diazoniumchlorid zu einer Doppelverbindung, die leicht unter Stickstoffentwicklung zerfällt, indem an Stelle von N_2Cl Chlor tritt: $C_6H_5 \cdot N_2Cl \cdot 2\,CuCl = C_6H_5Cl + N_2 + 2\,CuCl$. Das Zwischenprodukt kann je nach der Natur der Base leicht oder schwer löslich sein. Es zerfällt stetig und wird wieder regeneriert, so daß man mit einer geringen Menge Kupferchlorür auskommen kann (G. TOBIAS, *B.* **23**, 1628 [1890]). Freie salpetrige Säure beschleunigt den katalytischen Zerfall. Dieser hängt ferner, abgesehen von der Konstitution des aromatischen Amins, von der Temperatur, der Konzentration der Säure und der Diazoniumlösung ab. Die nötige Kupferlösung erhält man durch Kochen von Kupfersulfat, Kupferspänen und Kochsalz mit verdünnter Salzsäure. Die SANDMEYERsche Reaktion wurde von H. und E. ERDMANN (*A.* **272**, 141 [1893]) und G. HELLER (*Ztschr. angew. Chem.* **23**, 398 [1910]; derselbe und W. TISCHNER, *B.* **44**, 250 [1911]) so sorgfältig ausgearbeitet, daß sie zu fast theoretischen Ausbeuten führt. Namentlich o- und p-Chlortoluol werden bequem nach dem Verfahren dargestellt, weniger gut α-Chlor- und 1,5-Dichloranthrachinon u. s. w. (*Bayer, D. R. P.* 131 538).

Organische Säurechloride können gegebenenfalls wie anorganische zu Chlorierungen dienen. Toluolsulfochlorid, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$, das Abfallprodukt der Saccharinfabrikation (Bd. **II**, 249), setzt sich z. B. mit Natriumacetat (1 *Mol.*) zu Acetylchlorid und toluolsulfosaurem Natrium um (*Heyden, D. R. P.* 123 052). Man mischt 382 Tl. Sulfochlorid mit 164 Tl. wasserfreiem Natriumacetat, erwärmt und destilliert das Acetylchlorid ab. Auch hier arbeitet man meist auf die Erzeugung von Essigsäureanhydrid hin, indem man ein weiteres *Mol.* Natriumacetat mit dem Acetylchlorid in Reaktion bringt. Analog gewinnt man Salicylsäurechlorid. Läßt man Toluolsulfochlorid auf Polynitrophenole bei Gegenwart von Dimethylanilin einwirken, so entstehen zuerst die Toluolsulfosäureester, die durch die gleichzeitig gebildete Salzsäure in Polynitrochlorderivate verwandelt werden (F. ULLMANN und G. NADAI, *B.* **41**, 1875 [1908]):



Mittels Benzolsulfochlorids kann man in Indanthren 2 Atome Chlor einführen (*Bayer, D. R. P.* 229 166). Hier benutzt man Nitrobenzol als Verdünnungsmittel und etwas Kupferpulver zur Beschleunigung des Reaktionsverlaufs.

Thionylchlorid, $SOCl_2$, stellt ein ideales Chlorierungsmittel dar, weil es bei einfachster Handhabung nur flüchtige Zersetzungsprodukte liefert:



$$R \cdot CO \cdot OH + SOCl_2 = R \cdot CO \cdot Cl + SO_2 + HCl.$$

Die Aufarbeitung und Reinigung der Reaktionsprodukte ist meist sehr leicht. Doch dient die Substanz bislang, weil zu teuer, nur zur Herstellung wissenschaftlicher und pharmazeutischer Präparate, von Säurechloriden, wie z. B. Salicylsäurechlorid (E. KOPETSCHNI und L. KARCZAG, *D. R. P.* 262 883; *B.* 47, 235 [1904]; R. WOLFFENSTEIN, *D. R. P.* 284 161).

Die Bedeutung der Chlorierung organischer Verbindungen liegt weniger in der Herstellung von Endprodukten — es kommen nicht allzuviele chlorhaltige Farbstoffe (Indigos, Fluoresceine u. s. w.) und Therapeutica (Chloral, Chloroform, Äthylchlorid) auf den Markt — als von Zwischenprodukten (Chlorbenzol, gechlorten Toluolen, Acetylchlorid u. s. w.), besonders Ausgangsmaterialien für die Farbstoffindustrie, und Lösungsmitteln (Tetrachlorkohlenstoff, Acetylentetrachlorid).

Literatur: F. ULLMANN, Über die Verwertung von Chlor in der organischen Großindustrie (*Chemische Ind.* 1908, 405). *G. Cohn.*

Chlorkalk ist die Bezeichnung für das durch Einwirkung von Chlor auf festes Kalkhydrat entstehende Produkt, er enthält der Hauptsache nach die Verbindungen $Ca<^{Cl}_{OCl} \cdot H_2O$ und $CaO \cdot Ca<^{Cl}_{OCl} \cdot H_2O$ in verschiedenen Mischungsverhältnissen, geringe Mengen Verunreinigungen (die aus dem angewendeten Kalkhydrat stammen oder durch Nebenreaktionen entstehen) und hygroskopisches Wasser.

Geschichtliches. Am 23. Juni 1798 nahm CHARLES TENNANT das *E. P.* 2209, worin statt der von BERTHOLLET angewendeten Alkalien (Pottasche – Eau de Javelle) zur Absorbierung des Chlors Kalk, Strontian oder Baryt in wässeriger Suspension benutzt wurde. Der wesentliche technische Effekt lag darin, daß TENNANT die teuren Alkaliverbindungen durch die billige Kalkmilch ersetzte. TENNANT betrieb damals in Darnley eine Bleicherei und begann bald, unterstützt von MAC INTOSH, die Fabrikation von sog. flüssigen Chlorkalk in größerem Umfange. Inzwischen war das Patent wegen eines Formfehlers für nichtig erklärt worden; TENNANT nahm daraufhin ein neues (*E. P.* 2312, 30. April 1799), in dem er statt wässeriger Erdalkalien die festen vorschlägt, um die bleichende Substanz in bequem versendbarer Form zu gewinnen. Damit war die eigentliche Chlorkalkindustrie geschaffen, und in demselben Jahre noch wurde die erste derartige Fabrik in St. Rollox bei Glasgow errichtet, die Bleichkalk (bleaching powder) herstellte und zuerst eine Jahresproduktion von etwa 52 *t* zum Preise von je 2800 M. hatte. Im Jahre 1812 hatte DALTON (Gilberts Ann. **1815**, 361) in der Gesellschaft der Wissenschaften zu Manchester einen Vortrag über die Verwendung des „oxygeniert salzsauren Kalks" (oxymuriate of lime) zum Bleichen der Baumwollen- und Leinenwaren in Schottland sowie über die Zusammensetzung und Eigenschaften des Produktes gehalten.

Man gewann das für die Herstellung des Chlorkalks nötige Chlor (s. Technische Darstellung von Chlor, Bd. **III**, 212) aus Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure, bis dann die Salzsäure selbst durch den LEBLANC-Sodaprozeß erheblich billiger wurde und man Braunstein direkt mit dieser umsetzte (in Glasgow seit 1825). — So bleibt die Chlorkalkindustrie auf lange Zeit mit der LEBLANCschen Sodafabrikation zwangläufig verknüpft. — Das WELDON-Chlorverfahren entwickelte sich seit 1866 rasch; waren doch 1877 in Großbritannien allein schon 50 derartige Regenerierungsapparate in Gebrauch. Um die gleiche Zeit kam auch der DEACON-Prozeß auf. In eine neue Epoche trat die Chlorfabrikation mit der Schaffung der Alkalichloridelektrolyse seit 1890, die beträchtliche Mengen von Chlor auf den Markt warf. Das alte LEBLANC-Verfahren erlag schließlich dem SOLVAY-Prozeß und stärkte indirekt die Stellung der elektrolytischen Chlorerzeugung.

Bildung und Zusammensetzung. Trotz der einfachen Art der Darstellung, die, von Verbesserungen in der Apparatur abgesehen, seit der ersten Herstellung des Chlorkalks bis in die Gegenwart im wesentlichen unverändert geblieben ist, gibt es kaum ein anderes anscheinend so einfach zusammengesetztes Produkt, über dessen chemische Natur man so sehr in Zweifel war und über dessen Bildung und Zusammensetzung so viele Untersuchungen durchgeführt und veröffentlicht worden sind. In erster Linie waren es 3 Momente, welche die vielen einander widersprechenden Hypothesen veranlaßten: 1. der Umstand, daß auch der höchstgrädige Chlorkalk einen Gehalt an (in dem mit Wasser verriebenen Produkt) bestimmbarem, nicht chloriertem Kalk aufwies, 2. die immer wieder geäußerte Ansicht, daß freies Chlorcalcium einen wesentlichen Bestandteil desselben bilde, 3. die Frage des Konstitutionswassers.

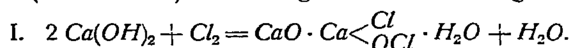
Es soll hier nicht auf die älteren Arbeiten von BALARD, GAY-LUSSAC, R. FRESENIUS, BOLLEY eingegangen werden, vgl. diesbezüglich Enzyklopädie, I. Aufl., Bd. **III**, 479ff.

Hingewiesen sei nur darauf, daß ODLING in seinem Handbuche der Chemie (Deutsche Ausgabe, I, 59 [1861]) für den Chlorkalk die Formel $Ca<^{Cl}_{OCl}$ annahm, in der demnach weder der

immer vorhandene, nicht chlorierte Kalk noch auch der Wassergehalt berücksichtigt erscheint. Diesen beiden Umständen wird dagegen von J. KOLB (*Wagner J.* 1868, 207) Rechnung getragen, der dem chlorreichsten, trockenen Chlorkalk (chlorure de chaux type), den er darstellen konnte (mit 38,72% aktivem *Cl*), die Formel $2\,CaOCl_2 \cdot H_2O + Ca(OH)_2$ zuschreibt. Nach seiner Annahme wird der trockene Chlorkalk durch Wasser unter Abscheidung von Kalkhydrat zerlegt, wobei die erhaltene Lösung das $CaOCl_2$, gespalten in $CaCl_2$ und $Ca(OCl)_2$, enthalten soll. Auch diese Formel konnte nicht als richtig angesehen werden, da sie für die wiederholt beobachtete Mehraufnahme von Chlor keine Erklärung gab und, was auch ein prinzipieller Fehler der meisten anderen Ansichten war, die Verunreinigungen des Chlorkalks bei Aufstellung der Formel auf Grund der Analysenergebnisse nicht berücksichtigt worden sind[1].

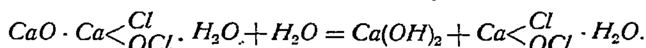
H. DITZ (*Chem.-Ztg.* 22, 7 [1898]) kam zu dem Schlusse, daß das nicht chlorierte Kalkhydrat im Chlorkalk nicht als solches, sondern in Form einer durch Wasser unter gewissen Umständen zersetzbaren Verbindung im Chlorkalk enthalten sei, daß ferner der Prozeß der Chlorkalkbildung kein einheitlicher, durch eine Reaktionsgleichung ausdrückbarer Vorgang sei, sondern daß eine bei dem Prozeß entstehende intermediäre (basische) Verbindung unter gewissen Umständen mit einer weiteren Menge Chlor in Reaktion treten könne, wobei der Chlorgehalt erhöht werde und sich das intermediäre Produkt wieder, aber in geringerer als der ursprünglich vorhandenen Menge, bilde. Diese Vorgänge können nun wiederholt eintreten, wobei Chlorkalk mit steigendem Chlorgehalt und abnehmendem Gehalt an nicht chloriertem Kalk in Form der intermediären (basischen) Verbindung entstehen. Die hierfür aufgestellten Bildungsgleichungen wurden durch die Darstellung von 6 Chlorkalktypen und deren Analyse bestätigt. Ferner wurde durch Untersuchung des Verhaltens dieser Produkte beim Erhitzen im trockenen, kohlensäurefreien Luftstrom bzw. im Exsiccator über Schwefelsäure auch die strittige Frage hinsichtlich des Konstitutionswassers des Chlorkalks aufgeklärt und schließlich auch die Einwirkung von Kohlensäure studiert. Diese Untersuchungen (*Ztschr. angew. Chem.* 14, 3, 25, 49, 105 [1901]) führten zu folgenden Ergebnissen:

Bei der Einwirkung von Chlor auf Kalkhydrat bei niedriger Temperatur (Ableitung der Reaktionswärme durch äußere Kühlung) treten 2 *Mol.* $Ca(OH)_2$ mit 1 *Mol.* Cl_2 in Reaktion unter Bildung einer basischen (intermediären) Verbindung nach der Gleichung



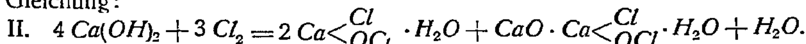
$$\text{I.}\quad 2\,Ca(OH)_2 + Cl_2 = CaO \cdot Ca{<}^{Cl}_{OCl} \cdot H_2O + H_2O.$$

Wird die Reaktionswärme nicht abgeleitet, die Temperatur also nicht erniedrigt, so wird bei Fortdauer der Chloreinwirkung die eben erwähnte Verbindung unter dem Einflusse des bei ihrer Bildung freigewordenen Wassers zersetzt nach der Gleichung:



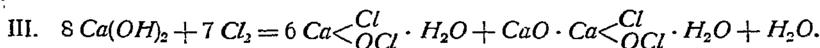
$$CaO \cdot Ca{<}^{Cl}_{OCl} \cdot H_2O + H_2O = Ca(OH)_2 + Ca{<}^{Cl}_{OCl} \cdot H_2O.$$

Das hierbei primär entstehende Kalkhydrat reagiert nun mit einer weiteren Menge Chlor gemäß Gleichung I, so daß insgesamt 4 *Mol.* $Ca(OH)_2$ mit 3 *Mol.* Cl_2 in Reaktion getreten sind gemäß der Gleichung:



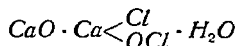
$$\text{II.}\quad 4\,Ca(OH)_2 + 3\,Cl_2 = 2\,Ca{<}^{Cl}_{OCl} \cdot H_2O + CaO \cdot Ca{<}^{Cl}_{OCl} \cdot H_2O + H_2O.$$

Enthält das verwendete Kalkhydrat einen genügenden Überschuß an Wasser über die zur Bildung des Monohydrats nötige Menge (so daß ungeachtet der Hygroskopizität des Chlorkalks reaktionsfähiges Wasser vorhanden ist), so erfolgt durch wiedereintretende Dissoziation der basischen Verbindung und weitere Aufnahme von Chlor die Bildung eines höhergrädigen Chlorkalks nach der Gleichung:



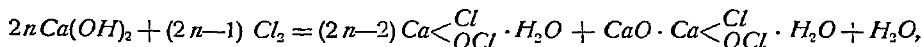
$$\text{III.}\quad 8\,Ca(OH)_2 + 7\,Cl_2 = 6\,Ca{<}^{Cl}_{OCl} \cdot H_2O + CaO \cdot Ca{<}^{Cl}_{OCl} \cdot H_2O + H_2O.$$

Durch Steigerung des Überschusses an Wasser im Kalkhydrat bzw. durch Zusatz verschieden großer Wassermengen zu dem gebildeten Chlorkalk (III) gelang es auch, in Fortsetzung dieser Vorgänge die höherprozentigen Chlorkalktypen herzustellen. So war es möglich, Chlorkalke herzustellen, die gemäß den Gleichungen I, II, III u. s. w. zusammengesetzt waren und mit Berücksichtigung der vorhandenen Verunreinigungen einen (theoretischen) Gehalt an aktivem Chlor von 32,39, 41,81, 45,60, 47,32, 48,13, 48,74% und dementsprechend einen Gehalt an in Form der Verbindung



$$CaO \cdot Ca{<}^{Cl}_{OCl} \cdot H_2O$$

vorhandenem, nicht chloriertem *CaO* von 25,58, 11,00, 5,15, 2,49, 1,23, 0,61% aufweisen. Sieht man von dem notwendigen Überschuß an Wasser bei den höheren Gliedern der Reihe ab, so entstehen die verschiedenen Chlorkalktypen nach der allgemeinen Gleichung:



$$2n\,Ca(OH)_2 + (2n-1)\,Cl_2 = (2n-2)\,Ca{<}^{Cl}_{OCl} \cdot H_2O + CaO \cdot Ca{<}^{Cl}_{OCl} \cdot H_2O + H_2O,$$

wobei $n = 1, 2, 2^2, 2^3$ u. s. w. ist.

Von HURTER (*Dinglers polytechn. Journ.* 223, 428 [1877]) sowie von STAHLSCHMIDT (1876) wurde schon früher festgestellt, daß das Chlorgas vom Kalkhydrat mit rasch abnehmender Geschwindigkeit absorbiert wird. Nach Versuchen von DITZ (mit einem über Schwefelsäure getrockneten Kalk-

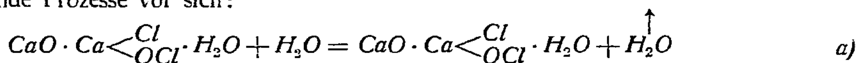
[1] Auf die von DAVIS, RICHTERS und JUNCKER, WOLTERS, GÖPNER, OPL, KOPFER, STAHLSCHMIDT, LUNGE und SCHÄPPI angestellten Untersuchungen über die Zusammensetzung des Chlorkalks soll nicht näher eingegangen werden, da die von diesen Forschern aufgestellten Formeln und vertretenen Ansichten nicht mit allen Eigenschaften des Chlorkalks in Einklang standen (vgl. Enzyklopädie, I. Aufl., Bd. III, 480 ff.).

hydrat) erfolgt die Chloraufnahme anfangs sehr rasch, um, wenn Chlor entsprechend der Bildung des Chlorkalks (I) aufgenommen ist, bedeutend langsamer zu werden.

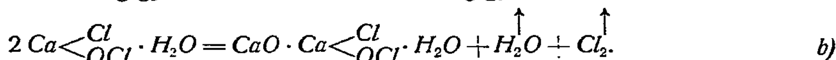
Wie aus den Reaktionsgleichungen hervorgeht, wird bei der Chlorkalkbildung Wasser frei, was sich bei Darstellung des Chlorkalks (I) (auch bei Verwendung eines über *konz.* H_2SO_4 getrockneten Kalkhydrats) auch direkt beobachten läßt. Das Freiwerden von Wasser bei der Chlorkalkbildung wurde schon früher von STAHLSCHMIDT, LUNGE u. a. beobachtet, konnte aber damals nicht erklärt werden. Die Erscheinung spielt auch bei der technischen Chlorkalkdarstellung eine Rolle, indem speziell bei Verwendung von DEACON-Chlor die trockenen inerten Gase beim Durchstreichen der Chlorkalkkammer das freiwerdende Wasser teilweise mitreißen (Privatmitteilung von F. HURTER, vgl. DITZ [a. a. O.]). Auch das *A. P.* 610265 [1898] der UNITED ALKALI Co. hat diese Tatsache zum Gegenstand, indem das Chlor vor dem Eintritt in eine zweite Kammer von dem mitgerissenen Wasser durch Kühlung oder *konz.* H_2SO_4 befreit wird. Dieser Wasserverlust während der Bildung des Chlorkalks (abhängig von der durch die Reaktionswärme, Wärmeableitung, Konzentration des Chlors, Gasgeschwindigkeit u. s. w. bedingten Temperatursteigerung) dürfte auch mit der Tatsache im Zusammenhang stehen, daß man im Großbetrieb im besten Fall nur Chlorkalk mit etwa 39–40% *Cl*, häufig aber nur Produkte mit geringerem Gehalt an aktivem Chlor darstellen kann, selbst wenn der für die Erzielung eines höhergrädigen Chlorkalks erforderliche Wasserüberschuß im Kalkhydrat ursprünglich vorhanden ist. Auch die von OPL (1875) beobachtete, wechselnde Zusammensetzung des Chlorkalks in verschiedenen Schichten, die auch einen verschiedenen Wassergehalt aufweisen, was er auf eine durch Temperaturverschiedenheiten bedingte Wanderung des Wassers zurückführt (vgl. später), ist zum Teil ebenfalls durch das bei der Bildung des Chlorkalks freiwerdende Wasser zu erklären. Dieses wird von den wärmeren Schichten weggeführt und von den (durch Wärmeableitung) kälteren Schichten teilweise wieder zurückgehalten, wodurch dort auch durch die mögliche Zersetzung der basischen Verbindung eine weitere Chloraufnahme erfolgen kann. Vgl. auch DITZ (a. a. O.).

Mit der Frage des Konstitutionswassers des Chlorkalks hatten sich schon die Arbeiten von KOLB, GÖPNER, KOPFER, OPL, STAHLSCHMIDT sowie LUNGE und SCHÄPPI beschäftigt, ohne daß die Divergenzen in den Schlußfolgerungen zunächst – wegen der unrichtigen Vorstellungen über den Reaktionsverlauf – eine Aufklärung finden konnten.

Die einschlägigen Untersuchungen von H. DITZ (a. a. O.) führten zu folgenden Ergebnissen: Beim Erhitzen des Chlorkalks im trockenen, kohlensäurefreien Luftstrom bis auf etwa 100° gehen (theoretisch) folgende Prozesse vor sich:

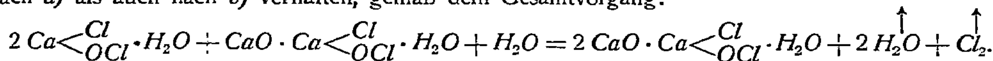


$$CaO \cdot Ca{<}^{Cl}_{OCl} \cdot H_2O + H_2O = CaO \cdot Ca{<}^{Cl}_{OCl} \cdot H_2O + H_2O\uparrow \qquad a)$$



$$2\,Ca{<}^{Cl}_{OCl} \cdot H_2O = CaO \cdot Ca{<}^{Cl}_{OCl} \cdot H_2O + H_2O\uparrow + Cl_2\uparrow. \qquad b)$$

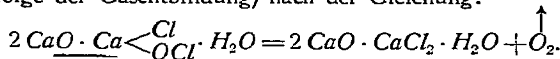
Ein Chlorkalk von der Formel I wird demnach beim Erhitzen bis auf 100° (bzw. auch im Exsiccator über *konz.* H_2SO_4) das bei seiner Bildung freiwerdende (1 *Mol.*) Wasser (neben der ev. ursprünglich vorhandenen Feuchtigkeit des verwendeten Kalkhydrats) abgeben, wobei der Gehalt an bleichendem Chlor nicht verändert wird. Ein Chlorkalk von der Formel II wird sich beim Erhitzen bis auf 100° (abgesehen von eintretenden Nebenreaktionen. die infolge der Wirkung des freiwerdenden Chlors bzw. entstehender unterchloriger Säure zur Bildung von Chlorat und Chlorid führen) sowohl nach *a)* als auch nach *b)* verhalten, gemäß dem Gesamtvorgang:



$$2\,Ca{<}^{Cl}_{OCl} \cdot H_2O + CaO \cdot Ca{<}^{Cl}_{OCl} \cdot H_2O + H_2O = 2\,CaO \cdot Ca{<}^{Cl}_{OCl} \cdot H_2O + 2\,H_2O\uparrow + Cl_2\uparrow.$$

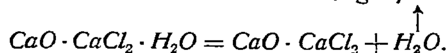
Ähnlich wird ein Chlorkalk von der Formel III sich unter gleichen Umständen zersetzen.

Erhitzt man irgend welchen Chlorkalk bis auf 180–190°, so erfolgt (neben oder nach den obigen Reaktionen) eine weitere Zersetzung, die sich schon äußerlich zu erkennen gibt (durch ein Werten des Pulvers infolge der Gasentbindung) nach der Gleichung:



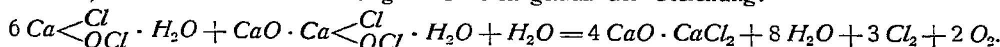
$$2\,CaO \cdot Ca{<}^{Cl}_{OCl} \cdot H_2O = 2\,CaO \cdot CaCl_2 \cdot H_2O + O_2\uparrow.$$

Erhitzt man schließlich den enthaltenen Rückstand zur Rotglut, so erfolgt Wasserabspaltung nach:



$$CaO \cdot CaCl_2 \cdot H_2O = CaO \cdot CaCl_2 + H_2O\uparrow.$$

Es wird sich daher ein Chlorkalk von der Formel III (abgesehen von den erwähnten Nebenreaktionen) beim Erhitzen bis zur Rotglut zersetzen gemäß der Gleichung:



$$6\,Ca{<}^{Cl}_{OCl} \cdot H_2O + CaO \cdot Ca{<}^{Cl}_{OCl} \cdot H_2O + H_2O = 4\,CaO \cdot CaCl_2 + 8\,H_2O + 3\,Cl_2 + 2\,O_2.$$

Die Verbindung $CaO \cdot Ca{<}^{Cl}_{OCl} \cdot H_2O$ enthält demnach 1 *Mol.* Konstitutionswasser; zur Konstitution des Molekülkomplexes 2 $(Ca{<}^{Cl}_{OCl} \cdot H_2O)$ gehören 2 *Mol.* Wasser, die gemäß ihrer verschiedenen Abspaltbarkeit verschiedenartig gebunden sind, indem beim Erhitzen bis 100° 1 *Mol.* H_2O (neben 1 *Mol.* Cl_2) unter Bildung der basischen Verbindung abgespalten wird und diese erst bei Rotglut (nach vorhergehender Abspaltung von Sauerstoff) das zweite Wassermolekül abgibt.

Während ferner nach obigem der Chlorkalk von der Formel I beim Erhitzen sich ohne Chlorabscheidung zersetzt, erfolgt beim Erhitzen aller höhergrädigen Chlorkalke Abspaltung von Chlor. Von den Nebenreaktionen abgesehen, enthält der beim Erhitzen aller Chlorkalktypen bis zur Rotglut

verbleibende Rückstand $CaO : CaCl_2$ im Verhältnis von 1 : 1. Dies steht auch in Übereinstimmung mit Angaben von HURTER, wonach ein 27—29%iger Chlorkalk beim Erhitzen bis zum Glühen fast oder gar kein Chlor abgibt und beim Erhitzen des Chlorkalks (allgemein) im Rückstand immer annähernd eine Verbindung $CaO \cdot CaCl_2$ zurückbleiben soll.

Weitere Ansichten über die Bildung und Zusammensetzung des Chlorkalks veröffentlichten W. v. TIESENHOLT (*Journ. prakt. Chem.* [2] **63**, 30 [1901], **65**, 512 [1902], **73**, 301 [1906]), F. WINTELER (*Ztschr. angew. Chem.* **15**, 773 [1902]; *Ztschr. anorgan. Chem.* **33**, 161 [1902]), N. TARUGI (*Gazz. Chim. Ital.* **34** II, 254 [1904]), E. SCHWARZ (*Ztschr. angew. Chem.* **20**, 138 [1907]). Vgl. diesbezüglich Enzyklopädie, I. Aufl. Bd. **III**, 484 ff. sowie F. FÖRSTER (*Journ. prakt. Chem.* [2] **63**, 165 [1901]), H. DITZ (*Ztschr. angew. Chem.* **15**, 749 [1902], **18**, 1690 [1905], **20**, 754 [1907]).

Nach B. NEUMANN und F. HAUCK (*Ztschr. Elektrochem.* **32**, 18 [1926]) enthält chemisch reiner Chlorkalk kein Chlorcalcium. Der erreichbare Höchstgehalt an bleichendem Chlor beträgt im Mittel 39%, der Gehalt an CaO 41,1%, wovon genau $^1/_4$ als freier, nicht chlorierter Kalk vorhanden ist. Das Verhältnis von chloriertem zu nicht chloriertem Kalk ist daher wie 3 : 1, der Chlorkalk daher als basisches Salz von der Formel $3\,Ca{<}^{OCl}_{Cl} \cdot CaO \cdot 6\,H_2O$ anzusehen, die theoretisch 39,05% Cl und 41,10% CaO verlangt. Wird in der von DITZ (1901) für die Bildung des Chlorkalktyps II aufgestellten Gleichung (vgl. oben) der rechte Teil derselben durch eine Summenformel zum Ausdruck gebracht, so wäre diese: $3\,Ca{<}^{OCl}_{Cl} \cdot CaO \cdot 4\,H_2O$. Der Vergleich dieser mit der von NEUMANN und HAUCK angegebenen Formel zeigt insofern Übereinstimmung, als beide Formeln kein freies $CaCl_2$, ein basisches Salz mit dem Verhältnis von chloriertem zu nicht chloriertem Kalk wie 3 : 1 enthalten. Der einzige Unterschied (abgesehen davon, daß DITZ keine einheitliche Verbindung annimmt) besteht darin, daß die Formel von DITZ $4\,H_2O$, die von NEUMANN und HAUCK $6\,H_2O$ enthält. Aus den Angaben dieser über den Wassergehalt des zur Herstellung ihrer Chlorkalke verwendeten Kalkhydrates und ihren Analysendaten konnte nun H. DITZ (*Ztschr. Elektrochem.* **32**, 231 [1926]) rechnungsmäßig nachweisen, daß die Wasserbilanz bei den Chlorkalkanalysen von NEUMANN und HAUCK durchweg bedeutende Unstimmigkeiten aufweist und der von ihnen hergestellte chemisch reine Chlorkalk 6 *Mol.* H_2O (entsprechend 19,9% H_2O) nicht enthalten kann. Vgl. auch B. NEUMANN, *Ztschr. Elektrochem.* **32**, 237, 240 [1926]; H. DITZ, ebenda **32**, 238 [1926].

Über den Einfluß des Wasserüberschusses im Kalkhydrat auf die Chloraufnahme vgl. LUNGE und SCHÄPPI (*Dinglers polytechn. Journ.* **237**, 63 [1880]; *Chemische Ind.* **4**, 289 [1881]), DITZ, NEUMANN und HAUCK sowie auch RICHARDSON, EMLEY und PORTER (*Chem. metallurg. Engin.* **32**, 936; *Chem. Ztrlbl.* **1926** I, 1608). Letztere haben auch den Einfluß von $CaCO_3$ auf die Chlorierung und den Chlorverlust beim Lagern untersucht. Nach einer ursprünglich von GRAHAM gemachten, später von TSCHIGIANJANZ, FRICKE u. REIMER (*Dinglers polytechn. Journ.* **192**, 297 [1869]), DITZ, WINTELER, NEUMANN bestätigten Beobachtung nimmt ganz trockenes (bei 120° getrocknetes) Kalkhydrat kein Chlor auf, wohl aber nach Zusatz eines Tropfens Wasser zum Kalkhydrat. Für die Einleitung der Reaktion von Chlor auf Kalkhydrat ist demnach eine Spur Wasser erforderlich.

SHUICHIRO OCHI (*Trans. Amer. electrochem. Soc.* **49**; *Chem. Ztrlbl.* **1926**, II, 91) hat die Lösungswärme von $Ca(OCl)Cl \cdot H_2O$ und von $Ca(OCl)Cl$ sowie die Dampftension der Verbindung bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Unter dem Mikroskop besteht der Chlorkalk aus feinen Krystallen, die im trockenen Zustande doppelbrechend sind, insbesondere wenn der Wassergehalt der Formel $Ca(OCl)Cl \cdot H_2O$, die den überwiegenden Bestandteil des Chlorkalks symbolisiert, entspricht. Die Bildung von Krystallen wird durch langsame Chlorierung bei niedrigen Temperaturen begünstigt, durch Wasser verzögert. Gut krystallisierter Chlorkalk ist wesentlich stabiler als amorpher, auch gegenüber Kohlensäure. Über den Dissoziationsdruck von Chlorkalk verschiedener Zusammensetzung vgl. MOTOTARO MATSUI, RYOJIRO SANO und KAZUV HAYASHI (Memoirs of the Faculty of Science and Engin. Waseda Univ. Tokyo **1927**, Nr. 4, S. 122) und MATSUI und HAYASHI (ebenda S. 125). Durch Mischen von Chlorkalk mit Wasser konnten unter bestimmten Bedingungen zwei krystallisierte Verbindungen isoliert werden, deren Zusammensetzung den Formeln $CaCl_2O \cdot Ca(OH)_2\, x\, H_2O$ und $CaCl_2O \cdot 2\,Ca(OH)_2 \cdot xH_2O$ entspricht. SABURO URANO (*Trans. Amer. electrochem. Soc.* **49**, 65 [1926]). Vgl. auch URANO (Journ. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl] **31**, 13, 14, 75, 103; *Chem. Ztrlbl.* **1928** I, 1914; **1928** II, 132, 185), ORTON und JONES (a. a. O.) bei Calciumhypochlorit, S. 44. Über die Zusammensetzung des Chlorkalks s. auch E. A. CONNOR (*Journ. chem. Soc. London* **1927**, 2700; *Chem. Ztrlbl.* **1928**, I, 1161) und F. EISEMANN, Chlorkalk, Rohstoffe und Erzeugung. Kalkverlag Berlin **1925**, S. 21. Nach A. LOTTERMOSER und L. HERRMANN (*Ztschr. physikal. Chem.* **122**, 1 [1926]) wird durch trockenes $Ca(OH)_2$ Jod aus CCl_4-Lösung chemisch gebunden, und mit steigendem Wassergehalt des $Ca(OH)_2$ wächst die Jodaufnahme.

Die für die Chlorkalkdarstellung in Betracht kommenden günstigsten Verhältnisse werden, ausgehend von diesbezüglichen Angaben von SCHÜTZ über die Betriebsverhältnisse der HASENCLEVERschen mechanischen Apparate (*Chem.-Ztg.* **41**, 137 [1917]), von H. DITZ (*Ztschr. anorgan. Chem.* **102**, 66 [1918]) besprochen. Bei der Aufstellung der Wärmebilanz wurde die von F. HURTER (*Dinglers polytechn. Journ.* **224**, 431 [1877]) angegebene Bildungswärme des Chlorkalks zugrundegelegt, die in der Folge von B. NEUMANN und G. MÜLLER (*Ztschr. angew. Chem.* **38**, 193 [1925]) genauer (zu 100,1 *Cal.* für 1 *g* Chlorkalk [40%ig]) bestimmt worden ist. Vgl. auch NYDEGGER (ebenda **35**, 549 [1925]) und NEUMANN (ebenda, S. 550). Über die Ableitung der Reaktionswärme durch geregelte Kühlung der einzelnen Etagen des Apparates von N. BACKMANN (*D. R. P.* 404 768 [1924]) vgl. Technische Darstellung, S. 347. Im oberen Teil des Apparates, wo der frisch zugeführte Kalk dem schon verdünnten Chlor zugeführt wird, kann man die Temperatur bei 30—50° ohne Nachteil halten, während man sie im unteren Teil des Apparates, wo der beinahe gesättigte Chlorkalk mit dem *konz.* Chlor zusammentrifft, um Zersetzung zu vermeiden, auf 15—25° halten soll. Das steht in Über-

einstimmung mit der Feststellung von DITZ (vgl. oben), daß der niedriggrädige Chlorkalk beim Erhitzen kein Chlor abgibt, der höhergrädige dabei unter Chlorabspaltung und Chloratbildung zersetzt wird.

Eigenschaften. Chlorkalk bildet ein weißes trockenes Pulver, das einen charakteristischen Geruch nach unterchloriger Säure oder auch (besonders bei teilweiser Zersetzung) nach Chlor aufweist. Manchmal enthält das Pulver leicht zerdrückbare Knollen, die zuweilen durch Sieben entfernt werden. Das Produkt zersetzt sich verhältnismäßig rasch beim Liegen an der Luft, indem Feuchtigkeit und Kohlensäure aufgenommen werden, wobei schließlich die Masse teigig und zerfließlich wird. Auch beim Lagern in geschlossenen Gefäßen erfolgt Zersetzung unter allmählicher Abnahme des Gehalts an bleichendem Chlor.

Diesbezügliche Versuche über die Veränderung des Chlorkalks beim Lagern in Fässern oder Flaschen wurden besonders von PATTINSON (*Chem. News* **31**, 143; *Wagner J.* **1874**, 353; *Journ. Soc. chem. Ind.* **5**, 587 [1886]; **7**, 188 [1888]; *Wagner J.* **1886**, 2060; **1888**, 2689) durchgeführt. Der Verlust an Chlor ist in den Wintermonaten geringer als im Sommer, also von der Temperatur abhängig; er betrug in 11 Monaten 2–3% beim Lagern von Chlorkalk in Fässern in einem Keller bei Temperaturen von 3–17° (PATTINSON). – Über die beim Stehen des Chlorkalks im Dunkeln und im Lichte stattfindenden Veränderungen des Chlorkalks und über den Chloridgehalt des Chlorkalks, der auf das Vorhandensein von $CaCO_3$ zurückgeführt wird, vgl. NEUMANN und HAUCK (a. a. O.).

Guter Chlorkalk des Handels soll 36–39% aktives (bleichendes) Chlor enthalten. Häufig enthält er aber nur etwa 35% und darunter.

Handelsübliche Sorten von technischem Chlorkalk sind sog. 110–115grädiger Chlorkalk mit 36% wirksamem *Cl*, sog. 100grädiger mit 32,5% und sog. 60grädiger Chlorkalk mit 20% wirksamem Chlor (H. KAST und L. METZ, *Ztschr. Elektrochem.* **33**, 265 [1927]). In Nordamerika ist der Chlorkalk gewöhnlich 35%ig und erhält manchmal einen Zusatz von Ätzkalk zwecks Stabilisierung (*Chemische Ind.* **1927**, 1350).

Über die Zersetzung des Chlorkalks beim Lagern und die Grädigkeit (S. 349, 350) des Chlorkalks des Handels vgl. auch THÜMMEL (*Arch. Pharmaz.* **22**, 20 [1884]), R. SCHWARZ (*Färb. Ztg.* **19**, 3; *Chem. Ztrlbl.* **1908**, I, 1744), A. GRASS (*Färb. Ztg.* **22**, 229; *Chem. Ztrlbl.* **1911**, II, 640).

Über die Zersetzung des Chlorkalks beim Erwärmen vgl. oben.

Während ein Chlorkalk, entsprechend der Formel $CaO \cdot CaCl(OCl) \cdot H_2O + H_2O$, beim Erhitzen kein oder nur Spuren von *Cl* abgibt und schließlich unter Sauerstoffabgabe zerfällt, geben die höhergrädigen Produkte bei mäßiger Temperaturerhöhung (neben Wasser) Chlor, bei höherer Temperatur Sauerstoff ab. Infolge einer sekundären Einwirkung des freiwerdenden Chlors (bzw. von daraus gebildeter *HOCl*) entsteht in letzterem Fall auch Chlorat, das erst bei höherer Temperatur unter Sauerstoffabspaltung zersetzt wird (DITZ). Nach LUNGE und SCHOCH (*B.* **20**, 1480 [1887]) enthalten die beim Erhitzen des Chlorkalks bis zum Schmelzen fortgehenden Gase neben Sauerstoff 0,6–1,1% *Cl* als *HOCl* und 3,7–6,2% freies Chlor.

Die Bildung von Chlorat (neben Chlorid) durch Einwirkung von Chlor (bzw. *HOCl*) dürfte die wiederholt beobachtete Tatsache erklären – vgl. BOBIERRE (*Dinglers polytechn. Journ.* **187**, 158; *Compt. rend. Acad. Sciences* **65**, 803 [1867]), SCHEURER-KESTNER (*Compt. rend. Acad. Sciences* **65**, 894 [1867]), WOLTERS (*Journ. prakt. Chem.* [2] **10**, 128 [1874]), OPL (*Dinglers polytechn. Journ.* **215**, 233, 325 [1875]) –, daß unter Umständen ein bereits mit Chlor gesättigter Chlorkalk durch Einwirkung von überschüssigem Chlor geringergrädig wird. Vgl. DITZ (*Ztschr. angew. Chem.* **14**, 54 [1901]). Über die beim Überleiten von *konz.* reinen Chlor über frisches Kalkhydrat beobachtete Abspaltung von Sauerstoff vgl. auch WINTELER (*Ztschr. anorgan. Chem.* **33**, 184 [1902]). Über die Zersetzung des Chlorkalks beim Erwärmen vgl. auch KAST und METZ (a. a. O.) und H. DITZ und R. MAY (*Ztschr. Elektrochem.* **33**, 265 [1927]).

Bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Chlorkalk wird Chlor frei. Nach einigen Angaben (KOLB, PARNELL) soll dabei die Zersetzung vollständig verlaufen, während nach anderen (HURTER, GÖPNER, LUNGE und SCHÄPPI) es nie gelingt, das gesamte aktive Chlor mittels Kohlensäure freizumachen. Die Raschheit und Vollständigkeit der Zersetzung hängt außer von der Temperatur in erster Linie von dem Feuchtigkeitsgehalt der Kohlensäure und der Zusammensetzung sowie dem Feuchtigkeitsgehalt des Chlorkalks ab. Bei Abwesenheit von Feuchtigkeit wirkt CO_2 auf trockenen Chlorkalk von der Formel I fast gar nicht ein (DITZ).

Wie schon LUNGE und SCHÄPPI festgestellt hatten, ist die günstigste Temperatur für die Einwirkung der Kohlensäure auf Chlorkalk 70–75°, und die Kohlensäure wirkt nur so lange zersetzend, wie im Chlorkalk noch Feuchtigkeit vorhanden ist. Durch die sekundäre Einwirkung des abgespaltenen Chlors entsteht auch wieder Chlorat; dies und die Fortführung des freien und bei der Zersetzung frei werdenden Wassers durch den (trockenen) Kohlensäurestrom bedingen, daß nicht das gesamte aktive Chlor in Freiheit gesetzt und (neben Chlorat und Chlorid) auch wechselnde Mengen von aktivem Chlor im Rückstande verbleiben (DITZ).

Die leichte Zersetzlichkeit des Chlorkalks durch Kohlensäure spielt bei seiner Zersetzung an der Luft mit und erklärt den Umstand, daß mit kohlensäurehaltigem Chlor sich nur ein geringergrädiger Chlorkalk darstellen läßt. Über den Einfluß des Kohlensäuregehalts auf die Grädigkeit des Chlorkalks aus DEACON-Chlor vgl. HURTER (*Dinglers polytechn. Journ.* **223**, 417; **224**, 424 [1877]). Über die mögliche Darstellung von gutem Handelschlorkalk aus kohlensäurereichem elektrolytischen Chlor vgl. WINTELER (a. a. O.). Über den schädlichen Einfluß des Kohlensäuregehaltes des Chlors

in mechanischen Chlorkalkapparaten vgl. SCHÜTZ (a. a. O.) und DITZ (1918), über die Einwirkung von Kohlensäure auf Chlorkalk auch NEUMANN und HAUCK (a. a. O.), KAST und METZ (a. a. O.) und H. DITZ und R. MAY (a. a. O.).

Bei Zusatz von wenig Wasser zu hochgrädigem Chlorkalk erfolgt die Bildung eines Breies unter merklicher Wärmeentwicklung (BOBIERRE, OPL). Diese ist nach LUNGE auf den Zerfall von $Ca < {Cl \atop OCl}$ in $CaCl_2$ und CaO_2Cl_2 zurückzuführen, dürfte aber zum Teil auch mit der Zersetzung der basischen Verbindung $CaO \cdot Ca < {Cl \atop OCl} \cdot H_2O$ durch Wasserüberschuß in $Ca(OH)_2$ und $Ca < {Cl \atop OCl} \cdot H_2O$ zusammenhängen (DITZ, a. a. O.). Die von OPL gemachte Beobachtung über den verschiedenen Wassergehalt von aus verschiedenen Schichten stammendem Chlorkalk (vgl. früher) führt nach ihm dazu, daß beim Vermischen derselben Wärme frei wird, welcher Umstand, falls der Chlorkalk nicht vor dem Verpacken gut durchgemischt wird, Erhitzung des Chlorkalks im Faß und sogar Explosion hervorrufen kann. Über die explosionsartige Zersetzung von Chlorkalk liegen verschiedene Beobachtungen vor. Vgl. z. B. HOFMANN (*A.* **115**, 292 [1860]), HURTER (*Dinglers polytechn. Journ.* **223**, 432 [1877]), POSANNER (*Wchbl. Papierfabr.* **1908**, 510; *Chem.-Ztg. Repert.* **32**, 510 [1908]). Neben der von OPL erwähnten Ursache dürfte in den meisten Fällen (soweit nicht starke Temperaturerhöhung durch äußere Erwärmung mitspielt) die zufällige Vermengung mit organischen Substanzen von Einfluß sein.

Nach F. B. AHRENS (*Ztschr. angew. Chem.* **12**, 777 [1899]) tritt in einer Mischung von Chlorkalk, Sägespänen und Wasser nach einiger Zeit eine beträchtliche Temperatursteigerung auf, die bis zu 130° betragen kann. Dabei erfolgt Zersetzung unter Abspaltung von Chlor. Da reine Cellulose bei gleicher Behandlung eine bemerkenswerte Temperaturerhöhung nicht hervorruft, so zieht AHRENS den Schluß, daß die Ligninsubstanzen des Holzes unter Wärmeentwicklung in Reaktion treten. Schon früher wurde von THÜMMEL (*Dinglers polytechn. Journ.* **145**, 314; *Wagners J.* **1857**, 108) festgestellt, daß ein Gemisch aus gleichen Teilen Chlorkalk und Holzkohle sich beim Stehen in einem geschlossenen Gefäße erwärmt und mit Knall verpufft. Über die Einwirkung von Calciumhypochloritlösungen auf amorphe Kohle vgl. auch K. A. HOFMANN, K. SCHUMPELT und K. RITTER (*B.* **46**, 2857 [1913]). Bei Gegenwart gewisser organischer Substanzen dürfte daher durch die Oxydationswärme lokal eine bedeutende Temperatursteigerung eintreten, die zu einer Zersetzung des Chlorkalks unter Chlorabspaltung führt. Die durch Oxydation der organischen Substanz gebildete Kohlensäure kann dann weitere Mengen Chlorkalk unter Chlorentbindung zersetzen, so daß es in geschlossenen Gefäßen durch die (bei erhöhter Temperatur) stattfindende Gasentwicklung zu einer explosionsartigen Zersetzung kommen kann. Möglicherweise könnte dabei auch (bei der Einwirkung von Cl auf Chlorkalk) entstehendes Chlorat unter Umständen eine Rolle spielen (DITZ). — Über die Zersetzlichkeit von Chlorkalk in Gegenwart von Holzkohle, Holzmehl, Mineralöl, Benzin, Eisenoxyd, Eisenpulver und über die Explosionsfähigkeit von Chlorkalk (im Vergleich zu techn. Calciumhypochlorit) vgl. KAST und METZ (a. a. O.).

Nach REIMER (*Ztschr. angew. Chem.* **26**, 683 [1913]) wirkt Bromdampf oder bromhaltiges Chlor auf Chlorkalk unter Bildung von Calciumbromat (und $CaCl_2$) ein, wodurch die Grädigkeit des Chlorkalks herabgesetzt wird. Wird daher das $MgCl_2$ der Kaliendlaugen auf Salzsäure (und diese nach dem WELDON-Verfahren auf Chlor, das zur Chlorkalkdarstellung dienen soll) verarbeitet, so ist es notwendig, die Endlaugen vorher von Brom zu befreien.

Wird Chlorkalk mit viel Wasser verrieben, so entsteht schließlich nach der Filtration des Rückstandes eine Lösung, welche $Ca(OCl)_2$, $CaCl_2$ und $Ca(OH)_2$ enthält (vgl. KOLB).

Wird Wasser längere Zeit mit überschüssigem Chlorkalk geschüttelt, so nimmt es viel größere Mengen $CaCl_2$ als $Ca(OCl)_2$ auf (FRESENIUS und ROSE, KOLB, GÖPNER). Der bei der Auflösung des Chlorkalks verbleibende Rückstand enthält neben $Ca(OH)_2$ (sowie geringen Mengen $CaCO_3$ u. s. w.) stets noch bleichendes Chlor, welches sich durch Wasser nicht vollkommen auswaschen läßt (vgl. LUNGE und SCHÄPPI; DITZ).

Zum Bleichen wird nur die klare Lösung verwendet, weil der unlösliche Teil die Gewebe verunreinigen oder unter Umständen (durch Oxydation, Oxycellulosebildung) auch zerstören kann. Dies kann dadurch erklärt werden, daß die basische Verbindung nur langsam durch Wasser zersetzt wird, so daß der noch bleichendes Chlor enthaltende Rückstand auf der Faser lokal zur Bildung einer *konz.* Hypochloritlösung Anlaß geben kann, die dann schädigend einwirkt. (Bei der Ermittlung des bleichenden Chlors im Chlorkalk wird wegen des Chlorgehalts des Rückstandes die Bestimmung in der unfiltrierten trüben Flüssigkeit durchgeführt.)

Die wässerige Lösung des Chlorkalks ist farblos, riecht schwach nach $HOCl$ und schmeckt herb, zusammenziehend. Die Grenze der Geschmackswirkung liegt nach H. BRUNS (*Journ. Gaslight* **55**, 649; *Chem. Ztrlbl.* **1912**, II, 765) für die meisten Menschen etwa bei 1 : 1,5 – 2 Millionen, was für die Verwendung des Chlorkalks zur Wassersterilisierung von Interesse ist. Die Dichte von Chlorkalklösungen (bei verschiedenem Gehalt an bleichendem Cl) wurde von LUNGE und BACHOFEN (*Ztschr. angew. Chem.* **6**, 326 [1893]) (bei Verwendung eines guten Handelschlorkalks) bestimmt. Die Abnahme von bleichendem Chlor beim Aufbewahren von Chlorkalklösungen wurde von LUNGE und LANDOLT (*Chemische Ind.* 8, 343 [1885]) untersucht. Über die sonstigen Eigenschaften von Chlorkalklösungen vgl. auch bei Chlorbleichlaugen (Bd. **III**, 307).

Bei der Destillation von festem Chlorkalk (oder seinen filtrierten Lösungen) mit Säuren (H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4) entstehen je nach den Versuchsbedingungen $HOCl$ oder $HOCl$ neben Cl oder auch nur Chlor. Vgl. darüber KOPFER (*A.* **177**, 314 [1875]), SCHORLEMMER (*B.* 6, 1109 [1873]; 7, 682 [1874]), GÖPNER (*Dinglers polytechn. Journ.* 209, 204 [1873]), WOLTERS (*Journ. prakt. Chem.* **10**, 128 [1874]), RICHTERS und JUNKER (*Dinglers polytechn. Journ.* **211**, 31 [1874]), TAYLOR und BOSTOCK

(*Journ. Chem. Soc. London* **101**, 444; *Chem. Ztrlbl.* **1912**, I, 1686). – Auf NH_3 wirkt Chlorkalklösung unter Stickstoffentwicklung (KOLB, DREYFUS, *Bull. Soc. chim. France* [2] **41**, 600 [1884]; LUNGE und SCHOCH. Über die Bildung von Monochloramin bzw. Hydrazin bei der Einwirkung von NH_3 s. Hydrazin.

Nach SALZER (*Dinglers polytechn. Journ.* **230**, 418 [1879]) entwickelt Chlorkalk, mit Salmiak zusammengerieben, kein freies NH_3, sondern erst, wenn er feucht geworden ist. Dies erklärt sich dadurch, daß bei Zusatz von Wasser zum Chlorkalk freies Kalkhydrat entsteht. Kalkhydrat macht beim Zusammenreiben mit Salmiak NH_3 frei; dieses entwickelt sich auch, wenn man Chlorkalk mit etwas Kalkhydrat vermischt und dann mit Salmiak verreibt (DITZ, *Ztschr. angew. Chem.* **14**, 6 [1901]). – Nach ODLING (a. a. O.) entzieht Alkohol dem Chlorkalk kein $CaCl_2$ (vgl. dagegen GÖPNER, DREYFUS). Aluminium ist gegen Hypochlorit, besonders gegen Chlorkalk, äußerst widerstandsfähig, empfiehlt sich daher für die Teile von Apparaten, die mit Chlorkalk in Berührung kommen (RADUNER & CO. A.-G., Horn [Schweiz], *D. R. P.* 414 188 [1925]). *Hugo Ditz.*

Technische Herstellung.

Rohmaterialien. Die Rohmaterialien, der Kalk und das Chlorgas, sind in erster Linie für die Erzeugung eines haltbaren, weißen und gut klärenden Chlorkalkes maßgebend. Der Kalk soll nicht nur möglichst rein und gut durchgebrannt sein, sondern er soll von einer passenden physikalischen Beschaffenheit und richtig gelöscht sein. Was die Verunreinigungen des Kalkes betrifft, so wirken „unlösliche" Bestandteile, wie Sand u. dgl., nur insofern schädlich, als sie den Prozentgehalt des fertigen Chlorkalkes herabsetzen. Dasselbe gilt auch bei ungebranntem Kalkstein, der aber nach NEUMANN und HAUCK (*Ztschr. Elektrochem.*, **32**, 18 [1926]) außerdem die Haltbarkeit herabsetzen soll. Eine weitere Bestätigung und Aufklärung dieser Frage wäre zu wünschen, obwohl es in jedem Falle im Interesse des Fabrikanten liegt, den Carbonatgehalt möglichst niedrig zu halten. Nickel und Kobalt kommen wohl selten im Kalkstein vor, sollen aber katalytisch zersetzend auf den Chlorkalk einwirken. Dieselbe Eigenschaft wird oft Eisen- und Manganverbindungen zugeschrieben. Wenn es sich um Hypochlorit in Lösung handelt, ist dies tatsächlich auch der Fall. Den festen Chlorkalk scheint Eisenoxyd aber gar nicht oder wenigstens äußerst schwach katalytisch zu beeinflussen (vgl. KAST und METZ, *Ztschr. Elektrochem.* **33**, 1 [1927]). Die genannten Verunreinigungen sind immer unerwünscht, indem sie den Chlorkalk verfärben. Für Bleichzwecke wird von den Verbrauchern eine schneeweiße Ware gefordert. Dunkelgefärbte organische Bestandteile im Kalkstein sind in dieser Beziehung unschädlich, da sie beim Brennen zerstört werden; dagegen muß man auf Asche und Schlacke vom Brennmaterial genau achten. Dolomit kommt, wie bekannt, sehr oft neben Kalkstein vor. Wenn es sich um Herstellung von Bleichflüssigkeit handelt, spielt ein Magnesiagehalt keine Rolle. Im festen Chlorkalk ruft aber die sich bildende Bleichmagnesia wegen ihrer Neigung, leicht zu zerfließen, ein Schmierigwerden des Produktes hervor. Schließlich kann der Ton als Nebenbestandteil vorhanden sein; er übt auf das Klärungsvermögen der Chlorkalklösung einen sehr schlechten Einfluß aus. Eine langsame Klärung der Bleichflüssigkeit bedeutet nicht nur eine Herabsetzung der Leistung der Bleichanlage bzw. eine Aufstellung größerer Behälter, sondern kann auch den Chlorkalkverbrauch erheblich vergrößern, weil eine größere Menge trüber Lösung beim Dekantieren zurückbleiben muß. Eine geringe, sich schnell absetzende Schlammenge spielt eine große Rolle für die Ökonomie des Bleichens. Ein stark tonhaltiger, sich langsam klärender Chlorkalk ist kaum verkäuflich (vgl. HOOKER, *Ind. engin. Chem.*, Juni **1917**). Um die Klärungszeit und die Chlorverluste zu beschränken, können folgende Maßnahmen empfohlen werden:

1. Auflösung des Chlorkalkes in angewärmtem Wasser, doch nicht über 30°.
2. Umrühren von höchstens 10–15′.
3. Das Ablaufrohr soll genügend hoch über dem Boden angebracht sein. Für 100 *kg* Chlorkalk sind etwa 0,3 m^3 trübe Lösung und Schlamm zu hinterlassen, die später ausgewaschen werden sollen (vgl. CARAY und MUSPRATT, *Journ. Soc. chem. Ind.* **1903**, 674; GRIFFIN, ebenda **1904**, 174).

Die chemische Analyse ist für die Verwendbarkeit eines Kalkes nicht allein ausschlaggebend. Selbstverständlich muß man fordern, daß er nicht unter 95% *CaO* enthält. Bestimmte Grenzen für den Maximalgehalt der verschiedenen Verunreinigungen lassen sich kaum aufstellen. Als Beispiel mag erwähnt werden, daß ein Kalk mit weniger als 2% *MgO*, 1% SiO_2 und 0,5% $Al_2O_3+Fe_2O_3$ als für Chlorkalkherstellung wahrscheinlich passend bezeichnet werden könnte. Die physikalische Beschaffenheit spielt auch eine nicht unbedeutende Rolle in bezug auf die Aufnahmefähigkeit für Chlor und die Klärungsgeschwindigkeit beim Auflösen. So werden die „fetten" Kalke, die sich rasch löschen und zu einem feinen, leichten Pulver zerfallen, als den mageren überlegen angesehen, welche beim Löschen ein sandiges Pulver ergeben (LUNGE, Soda-Industrie, 3. Aufl., **3**, 506 [1909]; WRIGHT, *Chem. News*, **16**, 126). Zur Beurteilung eines Kalkes ist immer zu empfehlen, außer der Analyse auch Löschungs-, Chlorierungs-, Haltbarkeits- und Klärungsversuche im Laboratorium anzustellen (vgl. HOOKER, a. a. O.).

Was das Brennen des Kalkes betrifft, so wird auf den Beitrag „Mörtel" verwiesen. Es mag hier nur daran erinnert werden, daß der Kalk nicht durch Asche verunreinigt werden soll; eine Gasheizung der Öfen ist deshalb vorzuziehen. Es ist auch klar, daß ein langes Lagern oder ein weiter Transport des gebrannten Kalkes wegen der Kohlensäureaufnahme aus der Luft, wenn möglich, zu vermeiden ist. Es ist von Vorteil, wenn der Chlorkalkfabrikant das Brennen selbst vornimmt, wodurch er immer einen frischen, gutgebrannten Kalk vorrätig haben wird.

Das Löschen des Kalkes wird dagegen immer in der Chlorkalkfabrik vorgenommen; es ist dies eine sehr einfache Arbeit, deren sachgemäße Ausführung aber für die Chlorkalkherstellung sehr wichtig ist. Ein durchaus gleichmäßiges Produkt mit einem genau eingehaltenen Wasserüberschuß ist eine Hauptbedingung für eine gute Chlorierung. Zuviel Wasser gibt Klumpen, zu wenig verzögert die Aufnahme des Chlors. Theoretisch werden 24,3 *kg* Wasser für 100 *kg* Kalkhydrat verbraucht. Es wird aber fast immer ein geringer Überschuß an Wasser zugesetzt, über dessen zweckmäßige Größe die Ansichten jedoch geteilt sind. Bei Verwendung ganz trockenen Chlors erreichten LUNGE und SCHAEPPI (LUNGE, Soda-Industrie, 3. Aufl., **3**, 487 und 511 [1909]) bei Laboratoriumsversuchen einen Höchstgehalt an bleichendem Chlor, wenn das Kalkhydrat 4% Wasser im Überschuß enthielt, was auch durch die Untersuchungen von NEUMANN und HAUCK (a. a. O.) bestätigt wurde. In der Praxis hält man sich gewöhnlich etwas niedriger, bei 2–3%, und geht zu gleicher Zeit von getrocknetem Chlor aus, um die Feuchtigkeit sicherer regeln zu können. Ein Schmierig- oder Klumpigwerden des Chlorkalkes ist viel mehr als eine Verzögerung des Chlorierens zu fürchten, u. zw. trifft dies besonders bei den mechanischen Chlorkalkapparaten zu. Bei den modernsten Anlagen dieser Art, nach dem System BACKMAN z. B., wird überhaupt kein Wasserüberschuß verwendet, obwohl ein Gehalt an *CaO* sorgfältig zu vermeiden ist. Es ist dabei zu bemerken, daß der von LUNGE gefundene Optimumwert, 4%, sich auf eine Chlorierung von ruhendem Kalk bezieht, während die Chlorierung in den mechanischen Apparaten im Gegenstrom und unter stetiger Umwälzung des Kalkes erfolgt. Es kommt wohl vor, daß man hie und da mit einem Wassergehalt bis 6% arbeitet; so gibt z. B. SCHUETZ (*Chem.-Ztg.* **19**, 137 [1917]) an, daß beim Arbeiten mit HASENCLEVER-Apparaten 5–6% überschüssiges Wasser notwendig wären, um die Temperatur durch Verdampfung niedrig zu halten. Die Zweckmäßigkeit dieser Maßnahme muß sehr bezweifelt werden. Wie wir weiter unten sehen werden, soll die Reaktionswärme in erster Linie durch die Verdünnungsluft des Chlorgases, in einigen Fällen auch durch zirkulierendes Kühlwasser, abgeleitet werden.

Die einfachste Art des Löschens besteht darin, daß man den stückigen Ätzkalk in 30–40 *cm* hoher Schicht auf einer gemauerten Tenne ausbreitet, mit Wasser

bespritzt und nochmals wendet. Die Kalk- und Wassermengen können wohl dabei abgemessen werden; da aber etwa ein Drittel des Wassers verdampft, hängt das Ergebnis in erster Linie von der Gewandtheit der Arbeiter ab. Beim Löschen ohne Wasserüberschuß soll das Kalkhydrat so beschaffen sein, daß es wie Wasser aus der Hand rieselt, wenn man ein in der Hand befindliches Quantum zusammendrückt; klebt der Kalk, so ist er zu feucht. In jedem Falle müssen Kontrollanalysen von Zeit zu Zeit gemacht werden. Das Handlöschen ist wegen der Staubentwicklung und der ätzenden Wirkung des Kalkes auf Haut und Kleider sehr unangenehm und auch kostspielig. Viel bequemer geht das Löschen mit mechanischen Apparaten, die mit sehr geringer Staubentwicklung arbeiten und eine vielfach größere Leistung pro Arbeiter haben. Das Produkt ist auch sehr homogen.

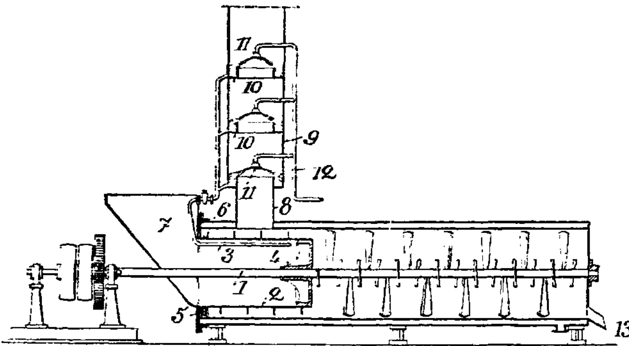
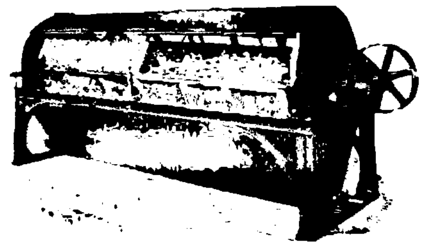


Abb. 105. Kalklöschapparat von F. SCHULTHESS, Paris.

Eine Anzahl Konstruktionen solcher Apparate, die alle ziemlich ähnlich sind, haben sich eingeführt. Von diesen wird derjenige von F. SCHULTHESS näher beschrieben (Abb. 105).

Der Apparat besteht im wesentlichen aus einem langen Löschzylinder, in dessen Mitte eine starke Achse *1* drehbar gelagert ist. An der Achse sind ein grobmaschiges Sieb *2*, Transport- und Mischflügel angebracht. Am Löschzylinder ist ferner der Einfülltrichter *7* und auf der anderen Seite die Austragevorrichtung *13* vorgesehen. Der vom Kalkofen kommende Stückkalk wird, ohne daß eine Zerkleinerung nötig ist, durch den Einfülltrichter in das Sieb gefüllt, die Achse in Bewegung gesetzt und durch das Spritzrohr *3* die annähernd nötige Menge Löschwasser zugeleitet. Der gebrannte Kalk verwandelt sich unter starker, von Dampfentwicklung begleiteter Erhitzung in ein Gemenge von Kalkpulver und kleinen Stücken, die nach genügender Vorlöschung erst durch das Trommelsieb in den Löschbehälter fallen, wo sie in Berührung mit heißem Wasserdampf vollkommen gelöscht und in ein feines Pulver von Kalkhydrat verwandelt werden, das durch die Transportflügel langsam nach der Austragsöffnung befördert wird, während Fremdkörper, wie Koks, Schlacken u. s. w., größtenteils im Sieb zurückbleiben. Die aus dem Abzugsschlot *8* entweichenden, Kalkstaub enthaltenden Brüden werden durch einen kaminartigen Kanal *9* geleitet, der mit Wasserberieselung *11* eingerichtet ist, wodurch der Kalkstaub vollkommen niedergeschlagen und die in ihm enthaltene Wärme auf die entstandene Kalkmilch übertragen wird. Diese läuft bei einer Temperatur von 80—90° wieder bei *10* in eine Leitung, die zum Spritzrohr *3* führt, das zum Ablöschen des Kalkes dient. Auf diese Weise wird das Löschwasser in vollkommen automatischer und kontinuierlicher Weise bis nahe auf den Kochpunkt erhitzt, wodurch die Löschung des Kalkes außerordentlich beschleunigt und verbessert wird.

Bei neueren Ausführungen von Kalklöschapparaten hat man auf die Ausnutzung der Wärme des Berieselungswassers verzichtet. Die Betriebssicherheit wird nämlich größer, wenn die Berieselung und das Kalklöschen unabhängig voneinander arbeiten, und die Kosten der Erwärmung des Löschwassers sind verhältnismäßig gering.


Abb. 106.
Sechskantsichter der RHEINISCHEN MASCHINENFABRIK G. M. B. H., Neuß a. Rh.

Nach dem Löschen erfolgt das S i e b e n des Kalkhydrates. Hierzu dienen gewöhnliche Trommelsiebe von enger Maschenweite, 30—50 Maschen pro Zoll (vgl. Abb. 106, s. auch die Zusammenstellungszeichnung einer Chlorkalkanlage, Abb. 111).

Der Kalk trennt sich beim Sieben in ein durch die Siebe gehendes feines Pulver und einen groben, zurückbleibenden Teil. Der letztgenannte besteht hauptsächlich aus ungebranntem Kalkstein, Sand u. dgl. und soll beseitigt werden, wenn

er nicht zu Düngezwecken oder ähnlichem verwendet werden kann. Es ist ganz falsch, die Klumpen nach Zerschlagen und Sieben in der Chlorkalkfabrikation zu verwenden, was wohl hie und da vorkommt.

Es ist immer zu empfehlen, das Kalkhydrat wenigstens 5, am besten 10 Tage zu lagern, bevor es den Chlorkalkkammern zugeführt wird. Die gute Wirkung der Lagerung besteht im Nachlöschen der Kalkpartikel und einer Homogenisierung des Gutes sowie der Abkühlung desselben. Bei modernen Anlagen werden deshalb immer große Kalkhydratsilos vorgesehen (vgl. Abb. 111 auf S. 346).

Was das andere Rohmaterial des Chlorkalkes betrifft, d. h. das Chlorgas, so ist dessen Gehalt an Feuchtigkeit, Kohlensäure, Luft und ev. Wasserstoff genau zu berücksichtigen. Es wurde schon oben erwähnt, daß eine vollständige Trocknung des Chlors zu empfehlen ist, um die dem Chlorkalk zugeführte Feuchtigkeitsmenge in der Hand haben zu können. Dazu kommt, daß feuchtes Chlorgas auch in anderer Weise schwere Betriebsstörungen verursachen kann. Schon bei einer Temperatur von einigen Graden über Null, also bei sehr mäßiger Kälte, scheidet sich nämlich festes Chlorhydrat ab und verstopft oder zersprengt sogar die Rohrleitungen. Der größte Teil des Wassers wird am einfachsten und billigsten durch Kühlung auskondensiert. Es werden dazu Bleirohre, die mit kaltem Wasser berieselt werden oder in Wasser eingelegt sind, verwendet. Zur vollständigen Trocknung muß das Gas noch einen Berieselungsturm mit Schwefelsäure durchströmen (Abb. 107). Die Säure läßt man am besten durch eine Kreiselpumpe aus Steinzeug zirkulieren, bis sie auf etwa 58–59^0 *Bé* verdünnt ist: sie wird dann entweder eingedampft oder zu anderen Zwecken verwendet. Die vollständige Trocknung des Chlors kann dadurch festgestellt werden, daß ein Eisenblech darin nicht rostet.



Abb. 107.
Trockenturm für Chlorgas.

Fast immer enthält das Chlorgas mehr oder weniger Kohlensäure, die bei der Elektrolyse durch Oxydation der Graphitanoden entsteht. Wie im theoretischen Teil gezeigt wurde, treibt feuchte Kohlensäure Chlor aus dem Chlorkalk aus, d. h. die Kohlensäure wird in erster Linie vom Kalkhydrat absorbiert und setzt somit den Gehalt an bleichendem Chlor im Produkte herab. Bei einem Gehalt von über 5% CO_2 ist es auch mit dem besten Kalk unmöglich, einen 35%igen Chlorkalk herzustellen. Bei derartig schlechtem Gase half man sich früher durch Einschalten einer mit Abfallchlorkalk oder Kalk beschickten Kammer vor die eigentlichen Chlorkalkkammern, in welchen die Kohlensäure größtenteils absorbiert wurde. Heute braucht man jedoch derartige Maßnahmen nicht mehr zu treffen, da die Elektrolyse unter Verwendung der modernen Zellen ohne Schwierigkeiten mit einer so hohen Stromausbeute betrieben werden kann, daß der Kohlensäuregehalt sich unter 1% hält (s. Billiter, Chloralkali-Elektrolyse, Bd. III, 343). Durch wenigstens wöchentliche Gasanalysen muß man darauf achten, daß der Gehalt an Kohlensäure nicht durch eine Stromausbeuteverschlechterung aus irgendeiner Ursache über 2% steigt, da sonst Störungen im Chlorkalkbetrieb zu fürchten sind.

Luft wird in die Zellen fast immer eingesogen, da man, um einen Chlorgeruch in den Räumen zu vermeiden, bei der Elektrolyse sowohl wie der Weiterverarbeitung mit einem Unterdruck arbeitet und kleine Undichtigkeiten kaum zu umgehen sind. Außerdem wird Luft aber auch freiwillig eingelassen, da sie das

einfachste Mittel zur Ableitung der Reaktionswärme beim Chlorieren darstellt. In den BACKMAN-Apparaten hat die eingeblasene Luft auch den Zweck, das nur mechanisch festgehaltene Chlor aus dem fertigen Produkt zu entfernen. – Was über die Trocknung des Chlors vorher gesagt wurde, trifft auch für die Luft zu. Wie weit die Verdünnung mit Luft getrieben werden soll, ist also eine Frage, die mit der Temperaturregelung beim Chlorkalkprozeß eng zusammenhängt, was unten näher besprochen wird.

Es soll schließlich die sehr gefährliche Verunreinigung des Chlors mit Wasserstoff erwähnt werden. Bei Diaphragma-Zellenanlagen kommt so etwas nur ausnahmsweise beim Durchbrechen oder Rosten der Diaphragmen vor, verursacht durch schlechte Diaphragmen, fehlerhafte Montage, Verstopfungen der Wasserstoffrohre, Betriebsunterbrechungen od. dgl. – Bei Quecksilberzellen ist aber wegen der Amalgamzersetzung in ihnen eine Wasserstoffentwicklung nicht zu vermeiden, obwohl sie bei guten Zellenkonstruktionen und sachgemäßem Betriebsgang geringfügig ist (vgl. Chloralkali-Elektrolyse, Bd. III, 343). Eine Beimischung von über 3% H_2 ist als sehr gefährlich zu bezeichnen, trotzdem die untere Explosionsgrenze nicht erreicht ist. Der leichte Wasserstoff kann sich nämlich in den oberen Teilen der Chlorkalkkammern oder Apparate ansammeln und heftige Explosionen verursachen. Wie bekannt, werden diese schon durch das Licht hervorgebracht. Daß die Bildung von Salzsäure auch durch eine langsame Reaktion zwischen Chlor und Wasserstoff im Dunkeln für den Chlorkalkbetrieb sehr schädlich ist, leuchtet ein. Bei Quecksilberanlagen sucht man sich teilweise durch katalytische Verbrennung des Wasserstoffs, durch Verdünnung mit Luft bis unter die Explosionsgrenze, durch lose eingesetzte Explosionsfenster und ähnliche Maßnahmen zu schützen. Rationellerweise soll man aber in erster Linie die Bildung des Wasserstoffes bei der Elektrolyse möglichst zu beseitigen versuchen, worauf hier nicht näher eingegangen werden kann. – In jedem Falle muß man bei Quecksilberzellenanlagen eine stetige Gasanalysekontrolle haben. Durch Herabfallen von Graphitelektroden sowie Verstopfungen der Salzlösungszufuhr u. dgl. kann eine erhebliche Wasserstoffentwicklung in einzelnen oder mehreren Zellen plötzlich eintreten.

Die Chlorkalkkammern. Die Chlorkalkherstellung wird seit alter Zeit durch Ausbreiten des Kalkes an den Böden flacher Kammern, in welche Chlorgas bis zur Sättigung des Kalkes geleitet wird, ausgeführt. Früher wurden die Chlorkalkkammern aus Sandstein, Schiefer oder zementgeputztem Mauerwerk gebaut; heute kommen fast nur Beton- und Bleikammern vor. Der Beton widersteht dem Angriff des Chlors gut, wenn die Ausführung sachgemäß ist und die Oberfläche durch einen zweckmäßigen Asphaltanstrich gut geschützt ist. Die Bleikammern, die noch sehr verbreitet sind, sind aus 3–4 *mm* starkem autogen gelötetem Bleiblech, das wie bei den Schwefelsäurekammern durch Laschen an einem Rahmenwerk aus Holz aufgehängt ist, ausgeführt. Innen gibt man dem Blei außerdem einen dicken Anstrich von Asphaltteer. Die Ausführung und Dimensionierung der Kammern sind im übrigen ungefähr gleich. So wird der Boden auch fast immer in den Betonkammern mit einem Asphaltguß und in ganz derselben Weise wie auf Fahrstraßen versehen. Die Bodenfläche wechselt von 100–300 m^2 bei 7–12 *m* Breite. Die Höhe beträgt 1,8–2,0 *m*, so daß die Arbeiter drinnen bequem stehen können. Man stellt die Kammern derart auf Pfeiler, daß unter ihnen ein 2–3 *m* hoher Raum zum Abziehen und Lagern von fertigem Chlorkalk frei bleibt (s. Abb. 108 auf S. 344). In der Decke sind mehrere Trichter, in welche der Kalk mittels einer mechanischen Fördereinrichtung eingeführt wird, im Boden dichtschließende Klappen zwecks Entleerung und in den Wänden mehrere Türen angebracht. Die Türen sind entweder aus bleibekleidetem Holz oder aus asphaltiertem Eisen angefertigt und mit einer Keil- oder Schraubenvorrichtung zur Abdichtung versehen. Gaseintritt und -austritt befinden sich oben in den Stirnwänden oder in der Decke in der Nähe der Schmalseiten.

Der eingefüllte Siebkalk muß durch Handarbeit in gleichmäßiger Schicht auf dem Boden verbreitet werden. Mit Rechen macht man Rillen im Kalk, um die Oberfläche zu vergrößern. Namentlich früher beschickte man die Kammern mit derartig viel Kalk, daß die Schichthöhe 20 *cm* oder darüber betrug. Man mußte dann die Chlorierung in zwei Stufen vornehmen und den etwa bis zur Hälfte chlorierten Kalk einmal umschaufeln. Wegen der höheren Arbeitslöhne zieht man heute zumeist vor, den Chlorkalk in einer Operation fertigzumachen, wobei die Dicke je nach der Lockerheit des Kalkes 3—10 *cm* beträgt. Man kann in dieser Weise den Kalk fast ebenso vollständig durchchlorieren, und die Leistung pro Quadratmeter und Tag ist in beiden Fällen etwa dieselbe. Nach LUNGE kann sie durchschnittlich zu 9 *kg* Chlorkalk je 1 m^2 und Tag geschätzt werden.

6 Kammern werden gewöhnlich zu einer Batterie vereinigt. Während eine der Kammern zur Beschickung oder Entleerung stets außer Betrieb ist, sind die fünf anderen in Serie nacheinandergeschaltet. Die Rohrverbindungen zwischen den Kammern müssen selbstverständlich so ausgeführt sein, daß fünf von ihnen durch Steinzeughähne oder Krümmer bzw. drehbare Glocken mit Wasserverschluß in jeder beliebigen Ordnung nacheinandergeschaltet werden können. — Das getrocknete Chlor wird mittels eines Ventilators, Abb. 112 auf S. 347, zumeist aus Steinzeug, durch eine Blei- oder Steinzeugrohrleitung nach den Kammern befördert, wo es erst in einer Kammer, die fast fertigchlorierten Chlorkalk enthält, eintritt, dann eine etwa halbchlorierte passiert und zuletzt in die dritte über fast frisches Kalkhydrat strömt. Bevor man die Abgase ins Freie entlassen kann, muß man sie gewöhnlich, um eine Belästigung der Nachbarschaft zu vermeiden, erst einen Kalkmilchturm passieren lassen; zum gleichen Zweck hält man mittels eines Ventilators einen geringen Unterdruck im ganzen System.

Die Dauer der eigentlichen Chlorierung beträgt etwa 3—4 Tage. Je lockerer der Kalk und je dünner die Kalkschicht, umso schneller wird man selbstverständlich fertig. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt auch mit der Temperatur und der Chlorgaskonzentration. Eine Temperaturerhöhung beschleunigt aber auch die Zersetzung des Chlorkalkes unter Abgabe von Chlor, Sauerstoff und Wasserdampf (vgl. den theoretischen Teil). So geben KAST und METZ (a. a. O.) folgende Zersetzungstemperaturen an. 20%iger Chlorkalk fängt bei 75° an Sauerstoff abzugeben, 32%iger bei etwa 60°, während 36%iger bei 55° hauptsächlich Chlor entweichen läßt. Je größer der Wasserüberschuß des Kalkhydrates ist, umso tiefer liegen die Zersetzungstemperaturen. Wenn der Chlorkalk fertig chloriert worden ist, tritt daneben bei fortgesetztem Einleiten von Chlor eine Chloratbildung ein. Wegen der großen Wärmetönung dieser Reaktion und ihrer starken Beschleunigung durch eine Temperaturerhöhung kann der Chlorkalk bei „Überchlorieren“ sehr schnell seinen Gehalt an bleichendem Chlor zum größten Teil verlieren. Ein Verbrauch des ganzen Kalküberschusses setzt in jedem Falle die Haltbarkeit des Produktes herab. Ein rechtzeitiges Abstellen der Chlorzufuhr ist deshalb sehr wichtig. Je mehr man sich dem Sättigungspunkt nähert, umso größer wird die Gefahr einer zu hohen Temperatur. Während eine tiefe Temperatur nur den Nachteil einer Verlangsamung der Chlorierung mit sich bringt, riskiert man eine Zersetzung, wenn man den Prozeß durch zu hohe Temperaturen beschleunigen will. Obwohl LUNGE (a. a. O.) die günstigsten Bedingungen der Chlorkalkherstellung bei 40°—50° mit *konz.* Chlor und einem Wasserüberschuß von 4% festgestellt hat, zieht man in der Praxis vor, das Chlor mit Luft zu verdünnen, um die Reaktionswärme abzuleiten und lokale Überhitzungen bzw. Überchlorierungen zu vermeiden, sowie, wie schon vorher gesagt, mit einem geringeren Wasserüberschuß zu arbeiten. Die Verdünnung des Gases mit gut getrockneter Luft ist somit das wichtigste Mittel zur Verhinderung einer Zersetzung des Chlorkalkes, die selbstverständlich im Sommer und in einem heißen Klima besonders zu befürchten ist. Hier und da legt man auch Kühlrohre, durch

welche man kaltes Wasser zirkulieren läßt, in die Asphaltböden hinein (*A. P.* 865 651 und 1 126 586). Gegen die Sonnenstrahlen setzt man immer ein Schutzdach über die Kammern (Abb. 108). Daß Bleikammern vor Betonkammern vorgezogen werden, hängt von der besseren Wärmeleitung des Bleis ab.

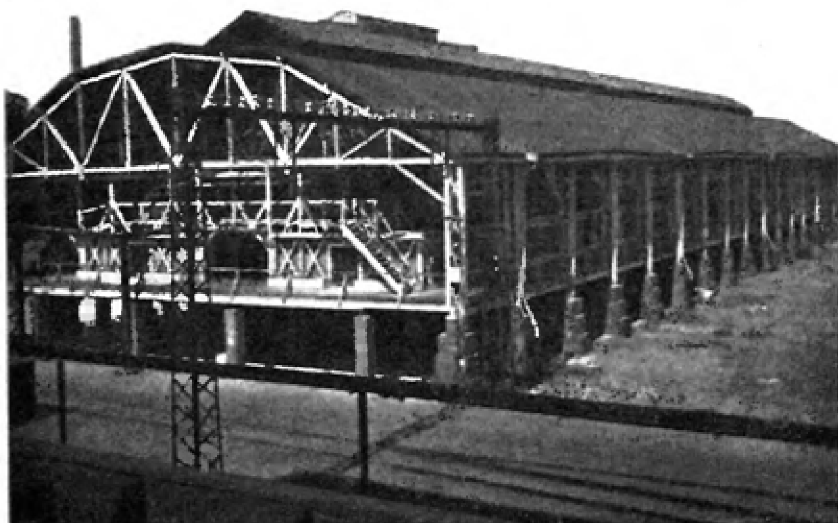


Abb. 108. Chlorkalkkammer.

Das Fortschreiten der Chlorierung kann durch Bestimmung des Chlorgehaltes der abgehenden Gase sowie durch Beobachtung ihrer Farbe einigermaßen verfolgt werden. Um den Endpunkt sicher feststellen zu können, muß man ein Muster des Chlorkalkes herausholen und analysieren lassen. Wenn man die eingetragene Kalkmenge und zugeführte Chlormenge kennt, läßt sich aber die Zeitdauer des Chlorierens nach einiger Erfahrung fast ohne Analyse im voraus berechnen. Sobald der Chlorkalk fertig ist, stellt man die betreffende Kammer ab und saugt während mehrerer Stunden getrocknete Luft durch, um das Chlorgas möglichst zu entfernen. Die chlorhaltigen Gase nutzt man zum Vorchlorieren einer anderen Kammer aus. Oftmals streut man noch Kalkhydratstaub in die Kammern, um die letzten Chlorreste aufzunehmen. In Abb. 109 ist ein Apparat nach BROCK und MINTON (*E. P.* 7199) für diesen Zweck gezeichnet, der auf Leitschienen über die Kammern hinweggeführt wird.

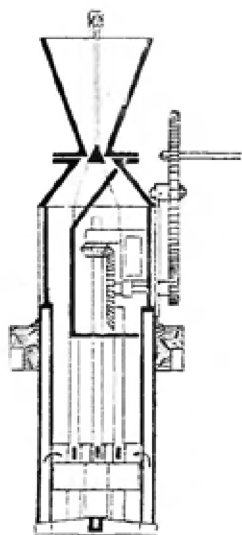


Abb. 109. Kalkstreuapparat.

Zum Entleeren der Kammern mußten diese früher immer innen betreten werden, was selbstverständlich eine sehr schwere und unangenehme Arbeit war. Heute erfolgt dies zumeist von außen mittels langer Schaufeln. Die Bodenöffnungen sind mit Holz- oder Eisentrichtern umgeben, unter welche wiederum die Fässer geschoben werden, die sich so ziemlich bequem ohne allzugroße Staubentwicklung füllen lassen. Die Arbeiter müssen aber fast immer Gasmasken (s. Gasmasken) oder wenigstens Mundschwämme tragen.

Außer LUNGE (a. a. O.) gibt SCHEID (BILLITER, Die elektrolytische Alkalichloridzerlegung, II. Teil [1913]) eine ausführliche Beschreibung des Chlorkalkkammerbetriebes und MONTGOMERY (*Chem. metallurg. Engin.* **26**, 1038 [1922]) besonders der Transportvorrichtungen einer modernen Chlorkalkanlage.

Mechanische Chlorkalkapparate. Der Chlorkalkkammerbetrieb weist viele Nachteile auf, von denen der diskontinuierliche Vorgang und die unangenehme und kostspielige Handarbeit besonders ins Auge fallen. Es hat auch nicht an Versuchen gefehlt, mechanische Apparate zu konstruieren, bei denen in einem Prozeß kontinuierlich Chlor und Kalk im Gegenstrom aneinander vorbeigeführt wurden, ohne daß Umschaufelungen u. s. w. erforderlich waren.

Trotzdem die Chlorkalkfabrikation ein Alter von mehr als hundert Jahren aufweist, hat sich von den zahlreichen früheren Vorschlägen nur derjenige von HASENCLEVER in der Praxis eingeführt, während eine als rationell zu bezeichnende Lösung des Problems erst in den allerletzten Jahren durch die Apparate von RUDGE und besonders von BACKMAN geliefert wurde.

Über nicht eingeführte frühere Vorschläge s. LUNGE (a. a. O.) und BILLITER, Technische Elektrochemie, 2. Aufl. 2 [1924].

Der Apparat von HASENCLEVER (*E. P.* 17012 [1888]; *Chemische Ind.* **1891**, 193; SCHÜTZ, *Chem.-Ztg.* **19**, 137 [1917]) wurde schon 1888 patentiert und in der CHEMISCHEN FABRIK RHENANIA zuerst ausgeführt und ausprobiert.

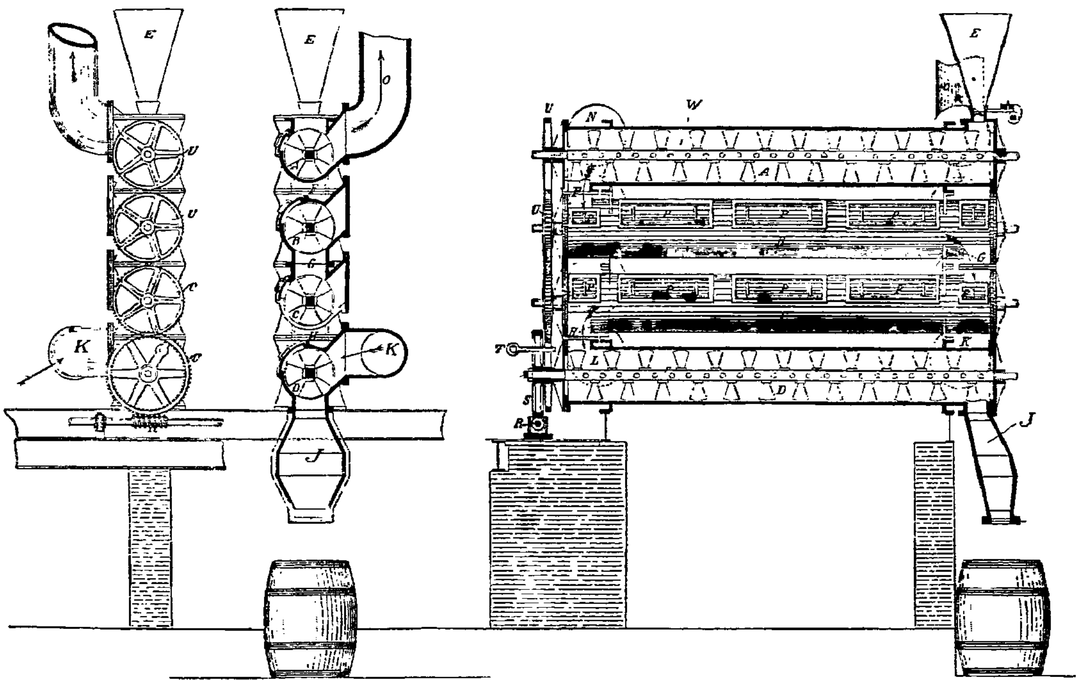


Abb. 110. Chlorkalkapparat nach HASENCLEVER.

Er besteht aus mindestens vier (Abb. 110), meistens aber acht übereinanderliegenden Gußeisenzylindern, die innen mit säurefesten Plättchen ausgelegt sind. Von der Schraubenspindel *R* aus wird das Schneckenrad *S* angetrieben, das seine Bewegung auf die Stirnräder *U* überträgt. Diese wiederum versetzen Rührwellen *W* in langsame Umdrehungen. Der Kalk wird in den Trichter *E* eingefüllt und gelangt, von den Rührwerkswellen befördert, durch die Röhren *A, B, C, D* über *F, G, H* schließlich nach *J*, wo er als fertiger Chlorkalk abgezogen wird. – Das Chlor tritt bei *K* ein und strömt dem herabrieselnden Kalk entgegen, um bei *O* den Apparat zu verlassen. Die gut abgedichteten Deckel *P* gestatten das Reinigen und Reparieren der Zylinder und Schnecken. Regelmäßig einmal pro Tag muß der Apparat stillgesetzt und die Krusten, die sich besonders an den Wandungen im Innern der Röhren ansetzen, müssen losgestoßen werden. Zur Ableitung der Reaktionswärme muß das Chlorgas mit Luft erheblich verdünnt werden. Man arbeitet deshalb selten mit einer höheren Chlorkonzentration als 12%. Wegen des geringen inneren Volumens des Apparates muß die Zufuhr von Chlor und Kalk immer genau im richtigen Verhältnis zueinander innegehalten werden. Die Temperatur in den verschiedenen Zylindern sowie die Temperatur der Abgase ermöglichen, den Vorgang einigermaßen beurteilen zu können.

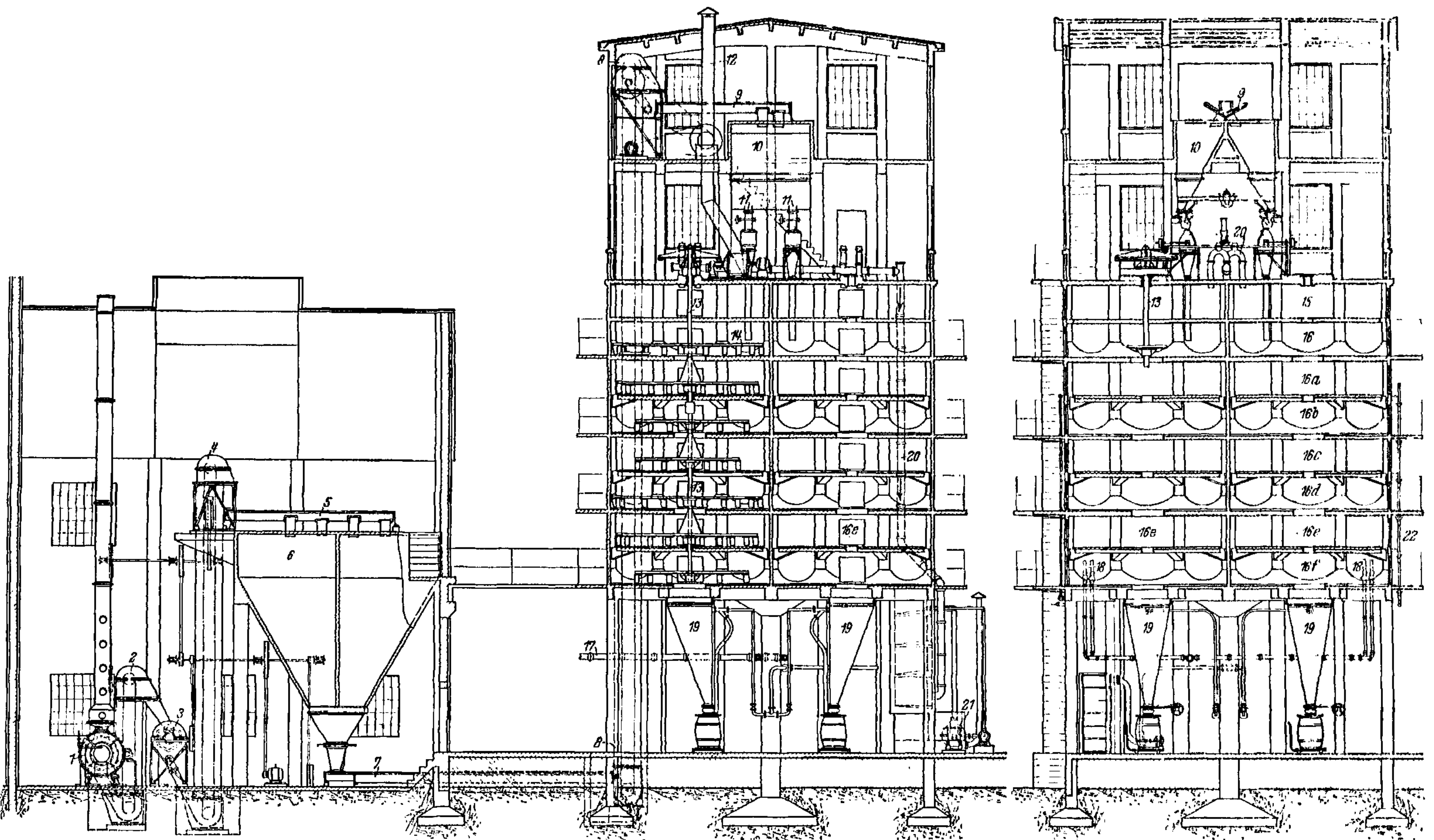


Abb. 111. Kalklöschanlage und Chlorkalkkammern, System BACKMAN, von KREBS & CO., G. M. B. H., Berlin.

1 Kalklöschapparat; *2* Kalkelevator; *3* Sichtmaschine; *4* Elevator für Kalkhydrat; *5* Transportschnecke für Kalkhydrat; *6* Bunker für Kalkhydrat; *7* Transportschnecke und *8* Elevator für Kalkhydrat; *9* Transportschnecke nach *10* Bunker; *11* Automatische Beschickungsvorrichtung; *12* Entlüftungsrohr; *13* Königswelle; *14* Arme und Schaufeln von *13*; *15* Staubkammer; *16*–*16f* Rührwerkskammern; *17* Chlorzuleitung; *18* Chloreintritt; *19* Abfüllbunker für Chlorkalk; *20* Abgasleitung; *21* Exhaustor; *22* Kühlwasserleitung.

Zur Vermeidung von Betriebsstörungen und Erhaltung eines gleichmäßigen und hochprozentigen Produktes ist es aber notwendig, den erzeugten Chlorkalk durch Analysen stetig kontrollieren zu lassen.

Der HASENCLEVER-Apparat zeigt gegenüber den gewöhnlichen Kammern mehrere Vorteile. In erster Linie fällt die Belästigung der Arbeiter fast vollständig fort. Man braucht deshalb kaum Extraprämien für die Chlorkalkarbeit zu zahlen. Ein weiterer Vorteil ist der geringe Raumbedarf, welcher Umstand dazu beiträgt, daß die Anlagekosten einer Chlorkalkfabrik mit HASENCLEVER-Apparaten etwas niedriger als nach anderen Verfahren sind. Diese Vorteile und der Umstand, daß erst in den letzten Jahren andere konkurrenzfähige mechanische Apparate entstanden sind, haben den HASENCLEVER-Apparaten eine ziemlich große Verbreitung gegeben. Als eine rationelle Lösung des Problems der Chlorkalkherstellung in mechanischen Apparaten kann aber diese Konstruktion nicht bezeichnet werden. Das Schrauben des leicht schmierigwerdenden und für Überhitzungen sehr empfindlichen Chlorkalkes durch enge, schlecht wärmeableitende Rohre fällt gleich in die Augen. Tägliche Reinigungen und Arbeit mit sehr verdünntem Chlor, 10—12%, sind unbedingt notwendig. Betriebsstörungen kommen trotzdem nicht selten vor. Infolge des geringen inneren Volumens ist die Wirkung als Speicher sehr gering. Schon geringe Schwankungen der Kalk- oder Chlorzufuhr machen sich sofort bemerkbar. Zur Verwertung des Abfallchlors von Chlorverflüssigungs- oder Chlorieranlagen eignen sich aus diesem Grunde die HASENCLEVER-Apparate nicht. Schließlich sind Kraftverbrauch und Reparaturkosten ziemlich hoch.

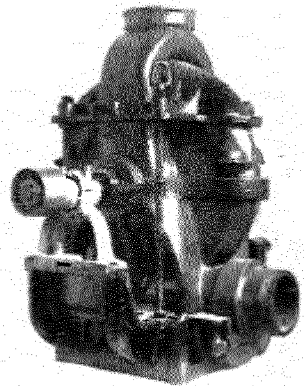


Abb. 112. Chlorgas-Exhaustor der DEUTSCHEN TON- UND STEINZEUGWERKE A.-G., Charlottenburg.

Eine einwandfreie Konstruktion eines mechanischen Chlorkalkapparates verdankt man dem schwedischen Ingenieur NILS BACKMAN. Sein Apparat ähnelt einem Kiesrostofen (s. Abb. 111). Er besteht aus einem turmähnlichen Gebäude mit mehreren Etagen. Alles ist in Eisenbeton ausgeführt, die inneren Wände sind mit einer Asphaltkomposition zum Schutze gegen das Chlor bestrichen. Aus einem Bunker *10* wird der gelöschte Kalk durch eine mechanische Beschickvorrichtung *11* zugeführt und dann durch eine Königswelle *13* mit Armen und Schaufeln *14* von Etage *16* zu Etage *16e* nach unten langsam befördert. Das Chlor wird unten bei *17* eingeführt und strömt bei *18* in die Kammer *16e*, so daß das Gegenstromprinzip vollständig durchgeführt worden ist. Der fertige Chlorkalk sammelt sich in einem Bunker *19* unten, von wo er 2- oder 3mal täglich in die Fässer bequem eingefüllt wird. Ein Exhaustor *21* (Abb. 112) sorgt für einen geringen Unterdruck im Apparat und für die Wegbeförderung der Abgase. Der entstehende Staub setzt sich in der Staubkammer *15* ab; die Abgase werden daraus durch die Leitung *20* abgeführt. Da sie in den obersten Etagen dem frischen, herabfallenden Kalkhydrat begegnen, ist die Chlorabsorption vollständig. Keine Chlorbelästigung kommt vor.

Die Kammern werden gewöhnlich mit 8 Etagen versehen, und es wird ihnen ein 8eckiger Querschnitt gegeben. Mehrere Kammern können bequem zusammengebaut werden (s. Abb. 113 auf S. 348). Sie werden gewöhnlich für eine tägliche Leistung von 3—4 *t* Chlorkalk pro Kammer gebaut. Der Abstand zwischen den Etagen ist reichlich bemessen, um Reparaturen zu erleichtern und Schwankungen in der Chlorzufuhr auszugleichen. Infolge der stetigen Wendung und Mischung des Kalkes und der verhältnismäßig großen Kalk- und Chlorvolumen im Apparat ist das Produkt sehr gleichmäßig. Die Reaktionswärme wird sowohl durch zirkulierendes Wasser *22* in Kühlschlangen, die in den Zwischenböden eingegossen sind, als durch Ver-

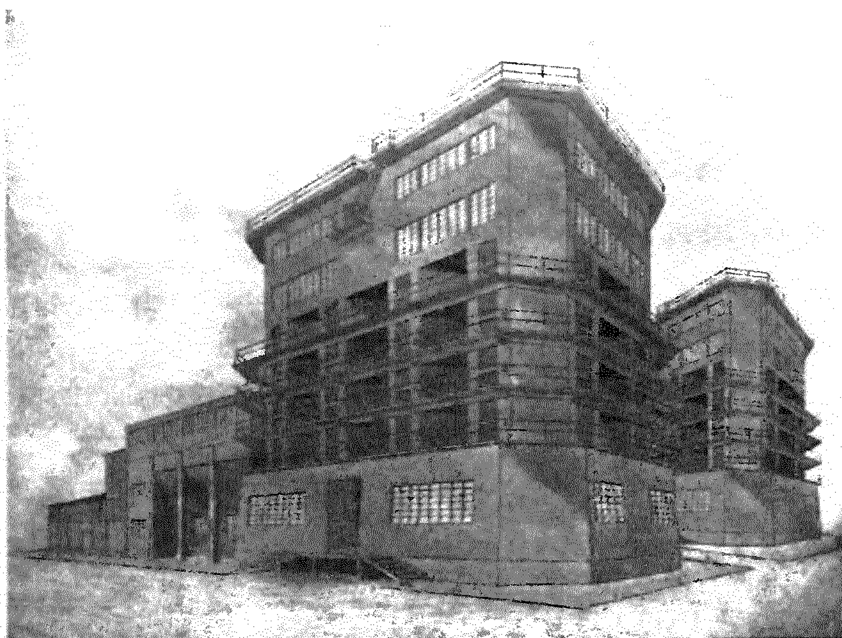


Abb. 113.
Russische Chlorkalkanlage mit 16 BACKMAN-Kammern von KREBS & CO., G. M. B. H., Berlin.

dünnungsluft abgeleitet. Trockene Luft wird zweckmäßig in den Chlorkalkbunker eingeblasen, wodurch das nur mechanisch festgehaltene Chlor entfernt wird. Der nach dem Verfahren BACKMAN gewonnene Chlorkalk ist höherprozentig und haltbarer als der nach irgend einem anderen Verfahren gewonnene. Es ist dies zurückzuführen auf die gute Entlüftung, die systematische Kühlung und das stetige Durchrühren des Chlorkalkes. Der Kraftverbrauch ist nur etwa 2 *PS* pro Kammer. Durch Schaufenster kann man das Innere der Kammern bequem beobachten. Nur etwa 2mal pro Jahr braucht man die Tür zu näherer Besichtigung zu öffnen. Die Schaufeln in den unteren Etagen halten etwa 1 Jahr, in den oberen mehrere Jahre. Sie sind leicht auszuwechseln. Der Beton ist fast unbegrenzt widerstandsfähig gegen das Chlor, wenn der Bau sachgemäß ausgeführt worden ist und der Schutzanstrich von Zeit zu Zeit ausgebessert wird. Der Betrieb ist ganz automatisch. Man hat nur den oberen Bunker zu füllen und den unteren abzufüllen sowie die Kalkbeschickung der Chlorzufuhr anzupassen. Durch Temperaturablesungen und Chlorkalkanalysen ist die richtige Kalkmenge leicht festzustellen. Steigt die Temperatur in den oberen Etagen, so ist zu wenig Kalk zugeführt worden. Sinkt die Temperatur oben und steigt sie in den zwei untersten, so ist die Kalkzufuhr zu groß geworden. Ein Gleichgewichtszustand läßt sich leicht einstellen und beibehalten.

Ein Apparat nach demselben Prinzip wurde schon 1877 HARGREAVES patentiert (*D. R. P.* 43). Er war ganz aus Eisen hergestellt. Die Konstruktion war nicht genügend durchgearbeitet, so daß er im Großbetrieb nicht eingeführt wurde. Ohne Kenntnis von diesem Patent zu haben, baute BACKMAN 1917 eine Versuchsanlage, die mit gutem Erfolg arbeitete und bald vergrößert wurde. Die Verwertung des Verfahrens wurde 1922 von KREBS & CO., Berlin-Oslo-Paris, übernommen, durch welche eine Reihe wichtiger Neuerungen und Verbesserungen eingeführt wurden und seitdem eine große Anzahl BACKMAN-Anlagen gebaut worden sind.

A. RUDGE soll auch Erfolg mit einem neuen mechanischen Apparat erreicht haben (*A. P.* 330 495 [1920]; NYDEGGER, *Ind. chimique*, April **1923**; *Chem. Trade Journ.* **1923**, 569; PRITCHARD & GOLLOP, ebenda **1924**, 391). Er besteht aus einer

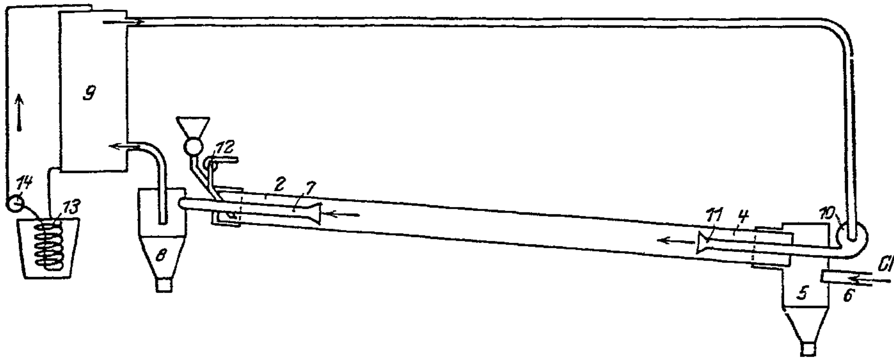


Abb. 114. Schema des mechanischen Chlorkalkapparates von RUDGE.

langsam rotierenden, geneigten Trommel (*2*, *4* der Abb. 114), durch welche der oben aufgegebene Kalk im Gegenstrom zu dem bei *6* eingeführten Chlor befördert wird, bis er als fertiger Chlorkalk in den Bunker *5* herunterfällt. Die Reaktionswärme wird durch Berieselung der Trommel mit Wasser und durch Verdünnung des Chlors mit gekühlten Gasen abgeleitet. Zu diesem Zweck läßt man die Abgase nach Absetzen des Staubes im Behälter *8* einen Berieselungsturm *9* passieren, um sie dann durch die Gebläse *10* und *11* wieder in die Trommel einzuführen. Durch den kleinen Exhaustor *12* wird ein geringer Unterdruck im Apparat gehalten und der Überschuß an Luft wegbefördert.

Das Verfahren wurde bei den Fabriken der UNITED ALKALI CO. in England ausprobiert und soll später bei CHATOU in Frankreich und WYANDOTTE in Amerika eingeführt worden sein.

Verpacken des Chlorkalks. Der fertige Chlorkalk wird in Amerika oft in Eisenblechtrommeln, in Europa zumeist in Holzfässern von je etwa 300 *kg* Inhalt verpackt. Buchenholz ist das beste Material für die Fässer, obwohl Nadelholz, welches billiger ist, mehr verwendet wird. Im letzten Falle sollen die Fässer wegen des Harzes innen mit Kalkmilch bestrichen oder bespritzt werden. Das früher angewendete Ausschlagen mit Papier ist bei den Verbrauchern weniger beliebt. Holzbunde werden gewöhnlich vorgezogen, da Eisenbänder bei längerem Lagern rosten.

Die Emballagekosten sind ein sehr bedeutender Posten der Unkosten, der bis 20% des Wertes des Produktes steigen kann, so daß die größte Aufmerksamkeit dieser Frage gewidmet werden soll. Allzu billige und schwache Fässer zu verwenden, ist nicht zu empfehlen. Vielmehr lohnt es sich zumeist, sie ziemlich solid ausführen zu lassen und von den Verbrauchern zu mehrmaliger Verwendung zurückzunehmen, wenn die Transportentfernungen nicht zu weit sind. Ein sehr empfehlenswertes Mittel, die Emballagekosten herunterzubringen, ist die Anwendung von Schüttelvorrichtungen, wodurch 15—20% mehr Chlorkalk in die Fässer eingepackt werden kann.

Oben wurde erwähnt, daß der Gehalt des Chlorkalkes an wirksamem Chlor beim Lagern langsam fällt. Dies hängt von dem verwendeten Kalk, der Herstellungsweise und den Lagerungsverhältnissen ab. Der Einfluß verschiedener Verunreinigungen auf die Haltbarkeit wurde sowohl im theoretischen wie im praktischen Teil erörtert. Was die Herstellungsweise betrifft, so wirken eine gute Entlüftung des mechanischen, mitgerissenen Chlors, eine gute Kühlung und Durchmischung und ein genügender Kalkhydratüberschuß günstig auf die Haltbarkeit. Zuviel Feuchtigkeit im Chlorkalk ist besonders schädlich. Der fertige Chlorkalk soll in gut geschlossenen Fässern gegen Feuchtigkeit und Wärme gut geschützt aufbewahrt werden. Sehr selten kommen plötzliche, sogar explosionsartige Zersetzungen von Chlorkalk unter starker Wärmeentwicklung und Abgabe von Chlor und Sauerstoff vor. Sie werden oft der Einwirkung direkter Sonnenbestrahlung zugeschrieben. Wahrscheinlich spielen jedoch Beimengungen von organischen, leicht chlorierbaren Stoffen, insbesondere Harz von den Holzfässern, die größte Rolle. Als Schutz dagegen werden die Holzfässer, wie oben erwähnt, gewöhnlich innen mit Kalkmilch bestrichen.

Der Chlorkalk wird gewöhnlich einschließlich Fässer nach Nettogewicht und mit einem garantierten Gehalt von 35–37% bleichenden Chlors beim Versand verkauft.

Verwendung. Die Hauptanwendung des Chlorkalkes ist zu Bleichzwecken in der Cellulose-, Papier- und Textilindustrie (s. Bleichen, Bd. **II**, 479). In der letzten Zeit wird besonders in Amerika die Versendung des Chlors in flüssiger Form statt als Chlorkalk mehr und mehr vorgezogen. Das flüssige Chlor wird in großen Tankwagen an die Verbraucher gesandt, welche dann selbst ihre Bleichflüssigkeit durch Einleiten in Kalkmilch herstellen. Dadurch fallen die hohen Emballagekosten weg, die Chlorverluste werden geringer, und die Herstellung der Bleichflüssigkeit ist viel einfacher und billiger als die des Chlorkalkes. Man kann einen billigeren Kalk verwenden und braucht nicht so großen Überschuß an freiem Kalkhydrat wie im Chlorkalk. In diesem Zusammenhange mag erwähnt werden, daß man auch bei Verwendung von Chlorkalk oft mit Vorteil eine Nachchlorierung mit flüssigem Chlor zur Ausnutzung des Kalküberschusses und zwecks besserer Klärung erzielt. Trotz der gesteigerten Verwendung von flüssigem Chlor ist aber die Produktion von Chlorkalk wenigstens in Europa nicht zurückgegangen. Zum großen Teil ist dies dem stark anwachsenden Bedarf an gebleichtem Sulfitzellstoff für die Kunstseidenindustrie zuzuschreiben. Als Bleichmittel wird Chlorkalk ferner in Wächereien und in Waschpulvern für Hauszwecke immer noch verwendet, obwohl er durch für die Faser weniger schädliche Bleichmittel mehr und mehr ersetzt wird. Als Desinfektionsmittel (s. d.) hat Chlorkalk eine nicht unbedeutende Anwendung. Betreffs Entkeimung von Trinkwasser s. Wasser, Reinigung von Acetylen s. d. Bd. **I**, 152, und Herstellung von Chloroform Bd. **III**, 361. Von gewisser Bedeutung war in den letzten Jahren auch die Verwendung von Chlorkalk zur Reinigung von Petroleum (*Chemische Ind.* **1926**, 65).

Analytisches. Für Handelszwecke wird gewöhnlich nur der Gehalt an bleichendem Chlor bestimmt. Von den verschiedenen Methoden ist die von PENOT durch Titrierung mit schwach alkalischer Arsenitlösung die am meisten verwendete. Für die Betriebskontrolle ist die Bestimmung des Chloridchlors auch wichtig, als das einfachste Mittel, eine anfangende Chloratbildung festzustellen. Zeigt die Analyse einen größeren Unterschied zwischen Chloridchlor und bleichendem Chlor als 4%, so ist eine Überchlorierung vorhanden. Die Bestimmung des Chloridchlors kann entweder gewichts- oder maßanalytisch mit Silbernitrat nach der Titrierung mit Arsenit ausgeführt werden. Um den ursprünglich vorhandenen Chloridgehalt zu bekommen, hat man von der gefundenen Chlormenge das bleichende Chlor abzuziehen.

Für den Verbraucher ist die Klärungsgeschwindigkeit beim Auflösen des Chlorkalkes fast ebenso wichtig wie der Chlorgehalt. Allgemein verwendete Standardmethoden hierfür sind aber nicht vorhanden, sondern man begnügt sich damit, verschiedene Chlorkalksorten unter denselben Verhältnissen zu untersuchen und zu vergleichen.

Bezeichnung der Grädigkeit des Chlorkalks. Man unterscheidet englische und französische (GAY-LUSSAC-) Grade

Die letzteren, außer in Frankreich und anderen romanischen Staaten zum Teil auch in Deutschland im Gebrauch, geben an, wie viel Liter Chlorgas aus 1 *kg* Chlorkalk erhalten werden können. (1 *l* Chlorgas bei 0° und 760 *mm* Druck = 3,1776 *g*, Atomgewicht für Chlor 35,48 angenommen.) Die englischen Grade (außer in England und Amerika auch häufig in Deutschland, Österreich und teilweise in Rußland in Anwendung) geben den Gehalt an bleichendem Chlor in *Gew.-%* an. Durch Multiplikation der französischen Grade mit 0,318 (nach neueren Bestimmungen 0,3219) erhält man die englischen Grade. Vgl. LUNGE (a. a. O.). Es sind:

Franz. Grade = % wirksamen Chlors

60° = 19,07%	90° = 28,60%	110° = 34,95%
80° = 25,42%	100° = 31,78%	115° = 36,54%

Wirtschaftliches und Statistik[1]. Der Chlorkalk blieb fast 100 Jahre ein Monopol der englischen chemischen Industrie. Nach *Chemische Ind.* **1891**, 355, war die Produktion im Jahre 1799 52 *t*; im Jahre 1852 schon 13 100 *t* und 1886 136 234 *t*. Im Jahre 1904 betrug die Weltproduktion etwa 260 000 *t* (M. HASENCLEVER, *Chemische Ind.* **1905**, 53) und im Jahre 1909 (B. LEPSIUS, *B.* **42**, 2911) etwa 300 000 *t*. Davon wurden 150 000 *t* mittels Elektrolyt-Chlors hergestellt, während die andere Hälfte des Chlorkalkmarktes dem DEACON- und WELDON-Prozeß verblieb. Genaue Zahlen über die gegenwärtige Chlorkalkproduktion sind nicht zugänglich, jedoch dürfte die europäische Produktion sich nicht verringert haben.

[1] Bearbeitet von DR. SCHAUB.

Deutschland. Während im Jahre 1885 noch über 6000 *t* Chlorkalk, meist aus England, eingeführt und nur 400 *t* ausgeführt wurden, betrug die Einfuhr 1905 nur noch 340 *t*, die Ausfuhr dagegen über 30000 *t*. Die Produktion von Chlorkalk soll nach DUISBERG (*Ztschr. angew. Chem.* **35**, 6) im Jahre 1911 etwa 100000 *t* betragen haben, davon 70000 *t* aus Elektrolyt-Chlor. Neuere Zahlen sind nicht veröffentlicht, und auch die jetzige Statistik über den Außenhandel gibt kein richtiges Bild über die Industrie, denn in den Pos. 292 und 292a sind außer Hypochloriten auch Superoxyde (BaO_2 und H_2O_2) enthalten.

England. Eingehende Angaben finden sich in *Chemische Ind.* **1926**, 64. Während 1913 die Ausfuhr 726390 *cwts* zu 5 £ 10 sh je 1 *t* betrug und die Einfuhr 131290 *cwts*, betrug die Ausfuhr 1924 nur noch 296881 *cwts*. Ein Drittel dieser Menge ging nach Persien und diente in der Petroleumraffinerie. In den folgenden Jahren stieg dann die Ausfuhr wieder und betrug im Jahre 1925 etwa 355000 *cwts*.; 1926 etwa 390000 *cwts*. und 1927 schon 520000 *cwts*. 1926 war der Kontraktpreis 8 £ 10 sh je 1 *t*.

Frankreich. Die Chlorkalkindustrie ist anscheinend in steter Entwicklung. Während 1922 die Ausfuhr etwa 2900 *t* betrug, ist sie im Jahre 1927 auf etwa 11 900 *t* gestiegen.

Italien führte 1926 etwa 1400 *t* Chlorkalk ein und 2500 *t* aus gegen 2000 *t* Einfuhr und 1205 *t* Ausfuhr im Jahre 1927.

Belgien führte 1926 etwa 6000 *t* ein und 3585 *t* aus. 1927 etwa 6600 *t* ein und 4500 *t* aus.

Finnland. Die Einfuhr betrug in den Jahren 1925—1927 etwa 5600—6000 *t*.

Spanien. Die Einfuhr betrug im Jahre 1925 2572 *t* und 1926 2725 *t*.

Schweden:

	1925	1926	1927
Einfuhr in Tonnen	7709	6447	8436
Ausfuhr in Tonnen	376	732	146

Vereinigte Staaten von Nordamerika. Die Produktion betrug im Jahre 1923 147000 *t* und ist im Jahre 1926 auf unter 100000 *t* zurückgegangen (*Chemische Ind.* **1927**, 590).

	1923	1924	1925	1926	1927
Einfuhr in 1000 lbs	1 395	1 267	2 100	3 767	2 712
Ausfuhr in 1000 lbs	28 828	21 602	27 389	20 858	16 689

Literatur: LUNGE, Handbuch der Sodaindustrie. III. Aufl., Bd. III, Braunschweig 1909. — BILLITER, Die elektrolytische Alkalichloridzerlegung mit festen Kathoden-Metallen. Teil II, Halle a. d. S. 1912. — BILLITER, Technische Elektrochemie. II. Aufl., Bd. II, Halle a. d. S. 1924. — SCHÜTZ, Die Fabrikation von Chlorkalk in Kammern oder sogenannten mechanischen Apparaten? *Chem.-Ztg.* **19**, 137 [1917]. — ANGEL, Producing Bleaching Powder by the Backman Process. *Chem. metallurg. Engin.* **33**, 460 [1926]; Die mechanischen Chlorkalkkammern, System BACKMAN. *Chem.-Ztg.* 52, 962 [1928]. — MONTGOMERY, Up to date Methods in a Bleaching Powder Plant. Ebenda, 26, 1038 [1922]. — NEUMANN und HAUCK, Die Konstitution des Chlorkalkes. *Ztschr. Elektrochem.* **32**. 18 [1926]. — KAST und METZ, Über die Zersetzlichkeit und Explosionsfähigkeit von Chlorkalk und unterchlorigsaurem Kalk. Ebenda, 33, 1 [1927]. — OCHI, Chemistry of Bleaching Powder. *Trans.Amer. electrochem. Soc.* **1926**, 137. — BRALLIER, The Chlorine Industry in the United States. *Chem. metallurg. Engin.* 28, 846 [1923].

G. Angel.

Chlorkohlenoxyd, Kohlensäuredichlorid, Kohlenoxychlorid, Carbonylchlorid, Phosgen, $COCl_2$, wurde von J. DAVY (Transact. Roy. Soc. **1812**, 144; GILBERTS Annalen der Physik **40**, 225; **43**, 297) entdeckt, als er ein Gemisch von Kohlenoxyd und Chlor dem Sonnenlicht aussetzte. Der Name Phosgen ist von φῶς, Licht, und γενάω, erzeugen, hergeleitet.

Physikalische Eigenschaften. Phosgen ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas von erstickend wirkendem Geruch, das die Atmungsorgane auf das heftigste angreift. Es läßt sich leicht zu einer farblosen Flüssigkeit kondensieren und erstarrt bei tiefer Temperatur zu einer schneeweißen, krystallinischen Masse. *Schmelzp.* -126^0; $Kp_{756,4}$ $8,2^0$ (korr.). Der Dampfdruck des flüssigen Phosgens beträgt bei $12,60^0$ 889,2 *mm*, bei $-0,41^0$ 540,4 *mm*, bei $-25,56^0$ 176,5 *mm*, bei $-40,26^0$ 82,8 *mm*, bei $-64,03^0$ 21,4 *mm* und bei $-86,41^0$ 2,0 *mm*. 1 m^3 Luft nimmt bei $-13,7^0$ 2,1 *kg* Phosgendampf auf. 1 *l* gasförmiges Phosgen wiegt 4,4 *g*, ist also 3,5mal so schwer als Luft. Deshalb bleibt das Gas, vor allem in größerer Konzentration, als schwere Wolke auf der Erde liegen. Die Dichte des flüssigen Phosgens beträgt bei -20^0 1,481, bei -10^0 1,459, bei 0^0 1,435, bei $+10^0$ 1,412, bei $+20^0$ 1,388. Verbrennungswärme bei konstantem Druck 41,82 *Cal.* Phosgen ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leicht in Eisessig.

Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln.

	Temperatur	*Vol.*	Temperatur	*Vol.*	Temperatur	*Vol.*	Temperatur	*Vol.*	Temperatur	*Vol.*
Toluol	17°	244,7	23,5°	124,2	30,5°	79,39	31,5°	79,38	–	–
Xylol	12,3°	457,3	16,4°	225,6	16,9°	217,9	23,8°	103,4	29,8°	71,24
Nitrobenzol	16,8°	106,4	–	–	–	–	–	–	–	–
α-Chlornaphthalin	17,0°	104,5	–	–	–	–	–	–	–	–
Chlorbenzol	12,3°	422,1	16,6°	204,1	16,7°	221	24,2°	99,9	–	–
Acetylentetrachlorid	–	–	16,8°	149,7	25,1°	89,4	29,9°	24,9	–	–

Flüssiges Phosgen ist ein gutes Lösungsmittel für viele Verbindungen. Es vermag bei 0° 6,6%, bei – 15° 25,57% Chlor zu lösen. Es nimmt Chlorpikrin, Dichlordiäthylsulfid, Diphenylarsinchlorid und andere Kampfstoffe, ohne mit ihnen zu reagieren, auf. Von aktiver Kohle wird Phosgen in sehr beträchtlicher Menge adsorbiert (s. z. B. H. M. BUNBURY, *Journ. chem. Soc. London* **121**, 1525 [1923]).

Chemisches Verhalten. Phosgen zerfällt beim Erhitzen in Kohlenoxyd und Chlor. Die Dissoziation beträgt unter Atmosphärendruck bei 503° 67%; bei 553° 80%, bei 603° 91% und ist bei etwa 800° vollständig (M. BODENSTEIN und G. DUNANT, *Ztschr. physikal. Chem.* **61**, 437 [1908]). Durch Belichtung wird die Dissoziation beschleunigt, ohne daß dabei aber eine Verschiebung des Gleichgewichts herbeigeführt wird (F. WEIGERT, *Ann. Physik* [4] **24**, 67, 243 [1907]). Letzteres findet aber statt, wenn die Belichtung mit ultravioletten Strahlen durch eine Quecksilberquarzlampe erfolgt (A. COEHN und H. BECKER, *B.* **43**, 130 [1910]).

Phosgen ist als Chlorid der Kohlensäure aufzufassen und deshalb gleich anderen Säurechloriden außerordentlich reaktionsfähig. Von kaltem Wasser wird es sehr langsam, von heißem schnell unter Bildung von Kohlendioxyd und Salzsäure zersetzt. Die Reaktion mit Ammoniak liefert Harnstoff und daneben je nach den Versuchsbedingungen Guanidin, Cyanursäure, Cyamelid, Melanurensäure u.s.w. Mit Salmiak erhält man bei 400° Carbamidsäurechlorid. Mit Alkoholen gibt Phosgen zunächst Chlorkohlensäurealkylester (DUMAS, *Ann. Chim.* [2] **54**, 226; *A.* **10**, 278 [1834]; DUMAS und PELIGOT, *Ann. Chim.* [2] **58**, 52; *A.* **15**, 39 [1835]), bei längerer Einwirkung die neutralen Kohlensäurealkylester (RÖSE, *A.* **205**, 229 [1880]). Analog gewinnt man mit Phenolen (Phenol, Guajacol) die neutralen Kohlensäurearylester, eine Reaktion, die besonders glatt verläuft, wenn man durch Zugabe von Basen (Natronlauge, Chinolin u. s. w.) für Bindung der freiwerdenden Salzsäure sorgt. Mit Anilin liefert Phosgen Carbanilid, $CO(NH \cdot C_6H_5)_2$ (A. W. HOFMANN, *A.* **70**, 140 [1849]; HENTSCHEL, *Journ. prakt. Chem.* [2] **27**, 499 [1883]), mit Monoalkylanilinen die entsprechenden Harnstoffe. Leitet man aber Phosgen über geschmolzenes Anilinchlorhydrat, so erhält man Phenylisocyanat, $C_6H_5 \cdot N:CO$ (HENTSCHEL, *B.* **17**, 1285 [1884]). Mit Dialkylanilinen reagiert Phosgen unter Kohlenstoffbindung. So liefert Dimethylanilin Tetramethyldiaminobenzophenon (MICHLERs Keton $CO[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$) (Bd. **II**, 284), wobei intermediär das Chlorid der α-Dimethylaminobenzoesäure, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot COCl$, auftritt (MICHLER, *B.* **9**, 400, 716 [1876]; MICHLER und DUPERTUIS, *B.* **9**, 1899 [1876]). Läßt man Dimethylanilin auf Phosgen bei Gegenwart eines Kondensationsmittels, wie Aluminiumchlorid, Zinkchlorid u.s.w., einwirken, so erhält man als Hauptprodukt Krystallviolett (*BASF, D. R. P.* 26016, 29943; A. W. HOFMANN, *B.* **18**, 769 [1885]).

Schließlich sei erwähnt, daß Phosgen viele Metalloxyde in Chloride überführt, z. B. $SnO_2 + 2\,COCl_2 = SnCl_4 + 2\,CO_2$. Essigsäure liefert bei 110–120° Acetylchlorid (KEMPF, *Journ. prakt. Chem.* [2] **1**, 414 [1870]), essigsaures Natrium erst Acetylchlorid, dann Essigsäureanhydrid (HENTSCHEL, *B.* **17**, 1285 [1884]; HOFFMANN und SCHOETENSACK, *D. R. P.* 29669; *Verein f. chem. Ind., D. R. P.* 163103, 171787; A. HOCHSTETTER, *D. R. P.* 284617).

Physiologisches Verhalten. Phosgen ist etwa 15mal so giftig wie Chlor. Es zeigt nur geringe Einwirkung auf die Schleimhäute des Auges und der oberen Luftwege. Eine spezifische Giftwirkung infolge von Resorption tritt nicht ein, weil das Gas von Blut und Gewebsflüssigkeit schnell unter Abspaltung von Salzsäure zersetzt wird. Letztere ist es, die bei Einatmung von *konz.* Phosgen die schwersten Krankheitserscheinungen hervorruft, Bronchialmuskelkrampf und starke Behinderung des Lungenkreislaufes, die schnelle Erstickung herbeiführt. Bei Einatmung von mit Luft stark verdünntem Phosgen kommt es nur zu einer Reizung der Alveolarwand, welche für Flüssigkeit durchlässig wird, Sauerstoff und Kohlendioxyd aber zunächst noch passieren läßt. Die Lunge füllt sich allmählich mit Blutplasma, und der Betroffene erstickt. Besonders charakteristisch für Phosgenvergiftungen ist, daß die Krankheitserscheinungen oft erst geraume Zeit nach der Einatmung eintreten, dann aber sehr schnell zu voller Entfaltung kommen. Der Organismus zeigt eine individuell verschiedene Empfindlichkeit gegen das Gift. Ein 10' langer Aufenthalt in einer Atmosphäre, die 450 *mg* Phosgen in 1 m^3 enthält, ist bereits lebensgefährlich. Weiteres über das physiologische Verhalten des Phosgens s. in KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen, Bd. 2, Stuttgart 1906, S. 888 sowie R. MÜLLER, *Ztschr. angew. Chem.* 23, 1489; *Chem. Ztrlbl.* **1911**, II, 41.

Bekämpft wird die Erkrankung durch sofortige Einatmung von Sauerstoff. In Fabriken, die mit Phosgen arbeiten, sollte in den Arbeitsräumen stets Sauerstoff zur sofortigen Verwendung bereit stehen. Gegen die Bluteindickung, die durch Einlaufen von Flüssigkeit in die Lungen verursacht wird, helfen ausgiebige Aderlässe. Die schädlichen Folgen des Lungenödems auf Herz und Kreislauf bekämpft man durch intravenöse Einspritzungen von Strophantus- und Digitalispräparaten, durch Campher und Coffein.

Zur Unschädlichmachung des Phosgens verwendete man im Weltkrieg zumeist aktive Kohle, die es schnell und reichlich adsorbiert, ferner zum gleichen Zwecke präparierten Bimsstein und Diatomit, weiter Hexamethylentetramin nach einem Vorschlage von R. WILLSTÄTTER. Auch Natriumthiosulfat, sulfanilsaures Natrium, alkalische Phenollösung, Natronkalk u. s. w. wurden gebraucht (vgl. A. KONOWALOW, *Ztschr. ges. Schieß- u. Stickstoffwesen* **22**, 152 [1927]).

Es sei erwähnt, daß Phosgen als Zersetzungsprodukt von Chloroform entsteht, wenn dessen Dämpfe mit Gas- oder Petroleumlicht in Berührung kommen. Man hat mehrfach bei Chloroformnarkosen katarrhalische Affektionen, ja sogar Todesfälle bei Operateuren und Assistenten beobachtet, wobei dahingestellt sein mag, inwieweit andere Spaltprodukte des Chloroforms (CO, Cl, HCl) an der Wirkung beteiligt gewesen sind.

Beim Gebrauch von Feuerlöschern, die Tetrachlorkohlenstoff enthalten, entwickeln sich unter Umständen sehr beträchtliche Mengen von Phosgen (E. GLASER und S. FRISCH, *Ztschr. angew. Chem.* **41**, 263 [1928]; vgl. hierzu J. VOIGT, ebenda **41**, 501).

Darstellung. Während des Weltkrieges haben die Italiener das als Kampfstoff benötigte Phosgen aus Tetrachlorkohlenstoff hergestellt, ein Verfahren, das auch zur Gewinnung im Laboratorium sehr geeignet ist. Man erwärmt den Tetrachlorkohlenstoff mit rauchender Schwefelsäure. Es treten dann folgende Reaktionen ein: $CCl_4 + 2\,SO_3 = S_2O_5Cl_2 + COCl_2$ und $CCl_4 + H_2SO_4 \cdot SO_3 = 2\,SO_3HCl + COCl_2$ (SCHÜTZENBERGER, *Compt. rend. Acad. Sciences* **69**, 352; *A.* **154**, 375 [1870]; ARMSTRONG, *Journ. prakt. Chem.* [2] **1**, 245 [1870]). Die letzte Reaktion findet statt, wenn die verwendete Schwefelsäure der Formel $H_2S_2O_7$ entspricht, also 45% SO_3 enthält (V. GRIGNARD und E. URBAIN, *Compt. rend. Acad. Sciences* **169**, 17 [1919]), und verläuft bei 78° fast quantitativ, so daß reine Chlorsulfonsäure zurückbleibt. ERDMANN (*B.* **26**, 1993 [1893]) empfiehlt 120 *Vol.* 80% SO_3 enthaltende Schwefelsäure ($5\,SO_3 + H_2SO_4$) in 100 *Vol.* lebhaft siedenden Tetrachlorkohlenstoff zu tropfen. GRIGNARD und URBAIN erhalten 93—96% der theoretischen Ausbeute, wenn sie die berechnete Menge Tetrachlorkohlenstoff in einem Gemisch von 1 Tl. Monohydrat und 1 Tl. $S_2O_5Cl_2$ unter Zusatz von 2% Infusorienerde lösen und erst auf 80°, dann auf 140° erhitzen. Bei Gegenwart von Katalysatoren (Bimsstein u. s. w.) reagiert auch Monohydrat allein, wenn auch erst bei höherer Temperatur (150—160°), mit Tetrachlorkohlenstoff nach der Gleichung $CCl_4 + H_2SO_4 = COCl_2 + ClSO_3H + HCl$ (CH. MANGONIN und L. J. SIMON, *Compt. rend. Acad. Sciences* **169**, 34 [1919]). Nebenbei bemerkt, kann man auch aus Chloroform durch Einwirkung von Bichromatmischung in guter Ausbeute Phosgen gewinnen (A. EMMERLING und B. LENGYEL

B. 2, 547 [1869]). Es leuchtet ein, daß das geschilderte Verfahren, wenn es auch sowohl im kleinen wie im Großbetriebe gut durchführbar ist, unökonomisch sein muß. Es ist deshalb jetzt in allen Ländern durch das Darstellungsverfahren aus Kohlenoxyd und Chlor ersetzt worden.

Dieses Verfahren beruht auf der Beobachtung E. PATERNOS (*Gazz. Chim. Ital.* 8, 233 [1878]; *B.* **11**, 1838 [1878]), daß Tierkohle die Vereinigung von Kohlenoxyd und Chlor zu Phosgen auch ohne Lichtbestrahlung herbeizuführen vermag. Durch diese wichtige Beobachtung wurde die vordem ausgeführte Darstellung am Licht (TH. WILM und G. WISCHIN, *A.* **147**, 150 [1868]; A. EMMERLING und B. LENGYEL, *B.* 2, 547 [1869]) entbehrlich. Wir beschreiben im folgenden im wesentlichen das in Amerika und Frankreich ausgeübte Verfahren, über das die meisten Einzelheiten bekanntgegeben sind.

Die Fabrikation des Phosgens muß verschieden durchgeführt werden, je nachdem man verdünntes (gewöhnliches Generatorgas) oder reines Kohlenoxyd zur Verfügung hat.

Im ersten Falle wird das Gas, das ungefähr 30% Kohlenoxyd (neben CO_2, H_2 und N_2) enthält (s. Bd. I, 336), in einem beträchtlichen Überschuß (30%) mit Chlor in einer besonderen Kammer gemischt. Das Gas gelangt dann in den Katalysatorraum und verläßt diesen mit einem Gehalt von etwa 10—12% Phosgen, 5—9% Chlor und dem Stickstoff. Die Verflüssigung des so verdünnten Phosgens würde selbst bei —20° nicht gelingen. Man absorbiert es deshalb durch ein inertes Lösungsmittel, meist Tetrachloräthan, treibt es aus diesem durch gelindes Erwärmen wieder aus und kondensiert es durch Abkühlung auf —20°.

Einfacher verläuft die Darstellung aus reinem Kohlenoxyd. Dieses hat man im Weltkriege auf verschiedene Weise hergestellt. Man verbrennt z. B. in einem Generator Koks mit reinem, aus flüssiger Luft gewonnenem Sauerstoff, wobei man Spezialkonstruktionen von Generatoren benutzen muß, um der rapiden Abnutzung, einer Folge der gewaltigen Wärmeentwicklung, vorzubeugen (s. Bd. I, 338). Man kann letztere mindern, wenn man dem Sauerstoff 10—15% Kohlendioxyd beimischt, weil die Reaktion $CO_2 + C = 2\,CO$ endotherm verläuft. Nach amerikanischen Mitteilungen hat eine deutsche Fabrik im Kriege das Kohlenoxyd durch Überleiten von Kohlendioxyd über Holzkohle, die in mit Gas geheizten Muffeln erhitzt wurde, hergestellt. Das Verfahren wird übrigens in vielen Fabriken benutzt und arbeitet recht gut. Das irgendwie gewonnene reine Kohlenoxyd wird nun in einem Überschuß von nur 3% über die berechnete Menge mit Chlor gemischt und die Mischung mit aktiver Kohle in Phosgen verwandelt. Das den Katalysatorkammern entnommene Phosgen kann direkt zu 90% verflüssigt werden. Nur etwa 10% passieren unkondensiert die Verflüssigungsanlage und werden in Tetrachloräthan aufgefangen.

Die Nachteile des ersten Verfahrens sind: Man braucht für 1 *t* Phosgen etwa 905 *kg* Chlor statt der berechneten Menge von 717 *kg*, an Koks praktisch 400 *kg*, während sich, 80%igen Koks vorausgesetzt, etwa 250 *kg* berechnen. Der Verlust an Tetrachloräthan ist sehr beträchtlich, 100 *kg* pro 1 *t* Phosgen. Das erzeugte Phosgen enthält etwa 3% Chlor als Verunreinigung. Nach dem zweiten Verfahren verbraucht man pro 1 *t* Phosgen nur 750 *kg* Chlor und 300 *kg* Koks; der Verlust an Tetrachloräthan beträgt nur 10 *kg*, und das erhaltene Phosgen hat nur etwa 1,5% Chlor als Verunreinigung. Die Nachteile des zweiten Verfahrens sind: Man braucht eine Gasverflüssigungsanlage, beste Koksqualität, mehr Chemikalien, mehr Kraft, kompliziertere Apparatur, größere Reparatur- und Unterhaltungskosten, überhaupt viel größeren Einsatz an Betriebsmitteln. Dennoch scheint das zweite Verfahren etwas vorteilhafter zu sein.

Das in der Bd. I, 338 beschriebenen Weise sorgfältig gereinigte Kohlenoxyd wird mit *konz.* Schwefelsäure getrocknet. Das Chlor wird entweder Waggonzisternen oder direkt den Elektrolysieranlagen entnommen. Im ersten Falle erfolgt

die Vergasung des flüssigen Chlors mittels einer Dampfschlange, die unter dem Waggon angebracht ist. Auch das Chlor muß sorgfältig getrocknet werden. Die Regulierung des Chlorstroms erfolgt durch einen der üblichen Zähler, der mit Schwefelsäure betrieben wird, um jede Spur von Feuchtigkeit zurückzuhalten. Die Mischung beider Gase vollzieht sich in einem mit Blei ausgeschlagenen Zylinder, der eine Anzahl perforierter Querwände aus Blei enthält, welche die Mischung begünstigen. Die Öffnungen werden in jeder folgenden Querwand dem Ausgange zu kleiner. Der Eintritt der Gase erfolgt durch zwei, zweckmäßig konvergierende Rohre, so daß die Gase beim Eintritt in den Zylinder aufeinanderprallen. Ein solcher Zylinder hat beispielsweise etwa 60 *cm* Länge, 20 *cm* Durchmesser und enthält 4 Diaphragmen.

Die Katalysatorkammern sind, wenn man mit verdünntem Kohlenoxyd arbeitet, von beträchtlicher Größe und nehmen infolgedessen große Mengen Kohle auf. Sie bestehen ganz aus Blei und sind in Sektionen, z. B. 6, unterteilt, in denen auf perforierten Platten die präparierte Kohle ruht. Die Katalysatorkammer hat die Form eines 9—10 *m* hohen Turmes, Durchmesser etwa 1 *m*. Er wird von außen mit Wasser berieselt, um die Wärme, die bei der Vereinigung der Gase frei wird, abzuführen. Die günstigste Reaktionstemperatur ist 125°. 150° sollen keinesfalls überschritten werden, da sonst an bestimmten Stellen schon Dissoziation des Phosgens eintreten würde. Die Gasmischung tritt am Boden des Turmes ein. Naturgemäß vollzieht sich die Reaktion zunächst in den unteren Schichten der Beschickung. Wenn diese in ihrer Wirksamkeit erlahmen, durchwandert die Reaktionszone nach und nach die höheren Kohleschichten. Ist schließlich alle Kohle unwirksam geworden, so muß der Turm abmontiert und neu beschickt werden. Die „Catalysator boxes" der OLDBURY ELECTROCHEMICAL Co. in Amerika sind 3,5 *m* lang, 0,3 *m* breit und 0,65 *m* hoch. Sie bestehen aus Eisen, sind innen mit Graphit gefüttert und kommen in 2 Sätzen zur Verwendung. Der erste Satz arbeitet bei Zimmertemperatur und gibt eine Ausbeute von 80%; der zweite Satz arbeitet bei gelinder Erwärmung und bewirkt die Vereinigung des Restgasgemisches.

Diese großen Katalysatorräume sind nicht brauchbar, wenn man reines Kohlenoxyd in Reaktion bringt, weil die lokale Reaktionswärme dann so groß wird, daß der Katalysator in lebhafte Rotglut gerät, wodurch er schnell seine Aktivität einbüßt, während gleichzeitig das schon gebildete Phosgen in seine Bestandteile zerfällt. Bei Verwendung reinen Kohlenoxydes haben die Apparate deshalb wesentlich kleinere Dimensionen und intensiver wirkende Kühlvorrichtungen. Ein älteres Modell eines solchen Apparates besteht aus einem mit Blei ausgelegten Rezipienten, der einen falschen Boden enthält. Auf ihm ruht eine wasserdurchströmte Kühlschlange, die mit einer dünnen Schicht des Katalysators bedeckt ist. Die Hauptmenge des Katalysators befindet sich auf einem zweiten falschen Boden, der ein System vertikal gelagerter Kühlschlangen trägt. Ein neuerer Kammertypus enthält den Katalysator in Röhren von 3—4 engl. Zoll Durchmesser, die an beiden Enden durch perforierte Platten geschlossen sind und in einem wasserdurchflossenen Behälter lagern. Diese Kühlvorrichtung bewirkt, daß die Temperatur im Innern der Röhren etwa 140—150° nicht überschreitet. In einer deutschen Fabrik benutzte man gußeiserne Kessel von 80 *cm* Durchmesser und gleicher Tiefe, in denen das Gas eine 20 *cm* hohe Kohlenschicht durchstreifen mußte. Die Form der Apparate ist noch weiteren Abänderungen unterworfen worden, ohne daß an der prinzipiellen Konstruktion etwas geändert wurde.

Auf die Präparierung der Kohle wird naturgemäß größte Sorgfalt verwendet. Gute Resultate liefert Knochenkohle (im Weltkriege von den Amerikanern benutzt). Die Knochen werden zerschlagen, von Grieß befreit, auf dunkle Rotglut erhitzt, solange noch flüchtige Produkte entweichen, wieder gesiebt, mit verdünnter Salzsäure von Kalk befreit, getrocknet und in einer Retorte im Chlorstrom auf helle Rotglut erhitzt. Korngröße $^1/_4$ engl. Zoll pro Masche (R. H. ATKINSON, CH. TH.

HEYCOCK und W. J. POPE, *Journ. chem. Soc. London* **117**, 1410 [1920]). Auch Holzkohle und Kokosnußkohle sind brauchbar. Ausgezeichnete Resultate liefert Gasmaskenkohle (s. aktive Kohle unter Kohlenstoff), die man eine Zeitlang im trockenen Chlorstrom auf Rotglut erhitzt hat. 10 *g* solcher Kohle gaben 20 *kg* Phosgen, ohne daß ein Nachlassen der Wirkung zu bemerken war. Auch die von *Schering* (*D. R. P.* 364 519 und 366 713) durch Erhitzen von Holzkohle mit Pottasche hergestellte aktive Kohle ist zur Phosgenherstellung besonders geeignet (*Schering D. R. P.* 369 369). Vorzügliche Resultate gibt auch die durch Verkohlung von Nadelholz mit Zinkchlorid erhaltene A-Kohle (Carboraffin) (*Verein, D. R. P.* 290 656; vgl. J. F. NORRIS, *Journ. Ind. engin. Chem.* II, 817 [1919]). D. HELBIG (*F. P.* 532 099 [1922]) mischt zerkleinerte Tierkohle mit Rinderblut, trocknet und erhitzt die Masse.

Die Gase verlassen die Katalysatorkammern etwa 125—150° heiß. Sie passieren zunächst mit Wasser gekühlte Schlangenrohre, in denen sie auf 25—40° abgekühlt werden, dann Rohre, die von — 20° kalter Salzlösung umströmt sind. Hier werden bei Verwendung reinen Kohlenoxyds 90% des Phosgens verflüssigt. Der Rest gelangt in einen mit Koks beschickten Waschturm, in dem Tetrachloräthan herabrieselt. Die erhaltene Phosgenlösung sammelt sich in einem mit Blei gefütterten Behälter, der einen mit Wasser gespeisten Rückflußkühler trägt. In dem Behälter sind Heizschlangen angebracht, durch die die Lösung erhitzt wird. Das Phosgen entweicht und wird wie oben kondensiert, während das Tetrachloräthan abgekühlt und wieder in den Absorptionsturm gepumpt wird.

Das jetzt entweichende Gas enthält noch eine geringe Menge Phosgen, die man nicht in die Atmosphäre entweichen lassen darf. Die Amerikaner schickten es durch eiserne Röhren, welche Absorptionskohle und Arsenik enthalten und auf 200—260° erhitzt werden. Man gewinnt so quantitativ Arsentrichlorid, das man durch Fraktionieren reinigt. Es enthält etwa 0,05% Eisen und weniger als 0,25% Phosgen. Es diente natürlich zur Fabrikation anderer Kampfstoffe.

Erwähnt sei noch, daß die CHEM. FABRIK BUCKAU, Magdeburg, das aus gewöhnlichem Generatorgas gewonnene Phosgen durch — 5° kaltes Chlorbenzol absorbiert (*D. R. P.* 362 985).

Das wiedergewonnene Phosgen ist durch etwa 1,5—2% Chlor verunreinigt, ferner durch Spuren von Tetrachloräthan. Bei einer sorgfältigen Fraktionierung sammeln sich die Verunreinigungen im Vor- und Nachlauf an. Reinigung des Phosgens durch Vakuumdestillation: A. F. O. GERMANN, D. M. BIROSEL, *Journ. physical. Chem.* **29**, 1528 [1925]. Technisches Phosgen enthält häufig Chlor, auch Eisenchlorid, die ihm durch Behandlung mit Quecksilber, Antimon oder amalgamiertem Kupfer entzogen werden können (BERTHELOT, *Ann. Chim.* [2] **13**, 10, 14; *A.* **156**, 216, 228 [1870]; KLEPL, *Journ. prakt. Chem.* [2] **26**, 447 [1882]; J. CATHALA, *Bull. Soc. chim. France* [4] **33**, 576 [1923]).

Verwendung. Chlorkohlenoxyd kommt verflüssigt in Stahlflaschen in den Handel, kleinere Mengen für präparierte Zwecke in Glasröhren oder als 20%ige Toluollösung.

Im Weltkrieg war Phosgen ein wichtiger, in großem Maßstabe (etwa 20 000 *t*) gebrauchter Kampfstoff, der entweder für sich allein oder gemischt mit anderen benutzt wurde (s. Kampfstoffe, chemische). Es wurde in seiner Wirksamkeit von anderen Kampfstoffen bald übertroffen. Sicherungsmaßregeln in der Industrie gegen Phosgenvergiftung s. *Chemische Ind.* **35**, Beilage zu Nr. 14, S. 17.

In der anorganischen Großindustrie ist Phosgen vorgeschlagen, um gewisse Mineralien, zumeist Oxyde, in Chloride überzuführen (z. B. Vanadin-, Wolfram-, Tantal- und Titansäure, Zirkon-, Thor-, Uran-, Cer-, Yttrium- und Lanthanoxyd) (vgl. J. MEYER und R. BACKA, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **135**, 181 [1924]). Die Verwendung zur Herstellung von Arsentrichlorid wurde schon oben erwähnt.

Du Pont (*A. P.* 1 424 193) gewinnt aus Phosphaten durch Einwirkung von Phosgen Phosphoroxychlorid, ebenso aus geschmolzener Metaphosphorsäure (*Du Pont, A. P.* 1 381 783). Die CHEM. FABRIK BUCKAU stellt aus Schwefeldioxyd und Phosgen Thionylchlorid und Chlorschwefel her (*D. R. P.* 284 935). W. GÜNTHER (*D. R. P.* 444 219) zerlegt Platinmineralien durch Behandlung mit Phosgen. Es entstehen halogenierte Platin-Kohlenstoff-Verbindungen, die durch ihre Flüchtigkeit oder durch Extraktion mit Lösungsmitteln von dem Erz getrennt werden können.

Daß man Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid mit Hilfe von Phosgen darstellen kann, wurde bereits S. 352 gesagt. Das Verfahren dürfte nicht ausgeführt werden. Ebenso wird man nicht Methan durch Erhitzen mit Phosgen bei Gegenwart von Holzkohle oder Kupferchlorid auf 400° in Methylchlorid überführen wollen (A. HOCHSTETTER, *D. R. P.* 292 089).

Wertvoll ist Phosgen für die Fabrikation organischer Farbstoffe mittels des aus ihm mit Dimethylanilin gewonnenen MICHLERschen Ketons und analoger Ketone: Krystallviolett, Äthylviolett u. s. w. (s. die *D. R. P.* 26016, 27032, 27789, 29943). Mit Phosgen erzeugt man Benzoechtrosa 2 BL (*D. R. P.* 129 388, 131 513) und Benzoechtscharlachmarken (*D. R. P.* 116 200). Auch Benzoechtgelb und Benzoechtorange (*D. R. P.* 216 666, 216 685, 223 753), Baumwollgelb (*D. R. P.* 46737), Helindongelb (*D. R. P.* 232 739), Helindonbraun (*D. R. P.* 236 375, 241 822), Helindonorange GRN (*D. R. P.* 232 135) werden mit Hilfe von Phosgen gewonnen. Harnstoffderivate der Naphthalinreihe werden in den *D. R. P.* 278 122, 284 938, 288 272, 288 273, 289 107, 289 270, 289 271, 289 272 beschrieben.

Zur Fabrikation der Centralite, s. d., Bd. **III**, 163 (Dimethyl- bzw. Diäthyldiphenylharnstoff), braucht man Phosgen.

Die Chlorkohlensäurealkylester (s. d., Bd. **III**, 358) werden aus Alkoholen durch Behandlung mit Phosgen gewonnen.

Heilmittel, zu deren Fabrikation Phosgen gebraucht wird, sind: Duotal (Guajacolcarbonat), Kreosotal (Kreosotcarbonat), Blenal (Santalolcarbonat), Thyresol (Santalolmethyläther, *D. R. P.* 203 849), Aristochin (Chinincarbonat, *D. R. P.* 105 666), Euchinin (Chininkohlensäureäthylester), Dipropäsin (Harnstoff aus p-Aminobenzoesäurepropylester). Auch Urethan sowie Analoga (Hedonal u. s. w.) können mittels Phosgens gewonnen werden. S. auch Theobrominderivate von *Merck, D. R. P.* 290 910.

Die altbekannte Synthese von Benzophenon aus Benzol und Phosgen ist neuerdings von der *BASF* (*D. R. P.* 403 507) verbessert worden. Dasselbe gilt von der Darstellung des Benzoylchlorids aus Benzol und Phosgen (J. F. NORRIS und E. W. FULLER, *A. P.* 1 542 264 [1922]); Isatosäureanhydridderivate aus Anthranilsäure u. s. w. und analogen Verbindungen: *I. G., D. R. P.* 433 147; *F. P.* 603 970 [1925]. Darstellung von β-Chlorpropionylchlorid aus Äthylen und Phosgen: *Bayer, F. P.* 532 735; *E. P.* 177 362 [1921].

Analyse. Man bestimmt Phosgen am einfachsten als Diphenylharnstoff, indem man das fragliche Gas durch eine wässerige Lösung von Anilin leitet (KLING und SCHMUTZ, *Compt. rend. Acad. Sciences* **168**, 773, 891 [1919]; E. GLASER und S. FRISCH, *Ztschr. angew. Chem.* **41**, 264 [1928]). Noch empfindlicher ist die entsprechende Reaktion mit p-Phenetidin (SCHOLBEIN, *Ber. Dtsch. pharmaz. Ges.* **3**, 213).

Die beste Methode, geringe Mengen Phosgen in Luft u. s. w. zu bestimmen, besteht in der Absorption durch alkoholische Natronlauge und Bestimmung des entstandenen Natriumchlorids. Man läßt 2–3 *l* Gas in 8–10^h durch eine Lösung von 10 cm^3 10n-Natron in 50 cm^3 95%igem Alkohol streichen, verdampft und bestimmt im Rückstand das Chlor in üblicher Weise. Das Verfahren setzt natürlich die Abwesenheit von Chlor und Chlorwasserstoff voraus.

Hat man in einem Gasgemisch außer Phosgen auch Chlor, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff, dann bestimmt man das Chlor durch Schütteln mit Quecksilber, Phosgen durch Erwärmen mit Kali; Sauerstoff absorbiert man darauf mit alkalischer Pyrogallollösung und Kohlenoxyd durch Kupferchlorür; Rest ist Stickstoff (BERTHELOT, *Bull. Soc. chim. France* [2] **13**, 9 [1870]; *A.* **156**, 329).

Chlor kann man im Phosgen auch indirekt bestimmen, indem man 5–10 cm^3 des Gases in 125 cm^3 verdünnter Salzsäure löst, das entstandene Kohlendioxyd durch ein Gemisch von 25 cm^3 2n-Natronlauge und 50 cm^3 $^n/_5$-Boraxlösung saugt und das Carbonat titriert.

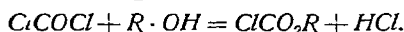
Um Chlorwasserstoff im Phosgen zu bestimmen, bringt man ein Kugelröhrchen mit etwa 1 *g* desselben in einen Kolben, welcher 5 *g* fein gepulvertes Quecksilbercyanid enthält, und evakuiert den Kolben. Dann zertrümmert man das Röhrchen durch Schütteln des Kolbens. Von etwa vorhandener Salzsäure wird Blausäure aus dem Cyanid freigemacht, während Phosgen nicht mit ihm reagiert. Nach $12-14^h$ saugt man die Gase durch $^n/_2$-Natronlauge und titriert die Blausäure nach Zusatz von 5 cm^3 Ammoniaklösung (*D* 0,880) und 1 cm^3 10%iger Kaliumjodidlösung mit $^n/_{10}$-Silbernitratlösung.

Zum Nachweis kleiner Phosgenmengen benutzten die Engländer im Weltkriege ein Reagenspapier, das mit einer Lösung von 5 *g* p-Dimethylaminobenzaldehyd und 5 *g* Diphenylamin in 100 cm^3 Alkohol getränkt war. Es färbt sich mit dem Gase je nach der Konzentration gelb bis orange. Man kann noch 4 *mg* in 1 m^3 Luft nachweisen. Doch reagiert auch Chlor in gleicher Weise.

Literatur: A. A. FRIES und C. J. WEST, Chemical warfare. London 1921. – J. MEYER, Der Gaskampf und die chemischen Kampfstoffe. 1926. S. Hirzel. – D. D. BEROLZHEIMER, *Journ. Ind. engin. Chem.* **11**, 263 [1919]. – J. F. NORRIS, ebenda **11**, 817 [1919]. – R. H. ATKINSON, CH. TH. HEYCOCK und W. J. POPE, *Journ. Soc. chem. London* **117**, 1410 [1920]. – G. MALCOLM DYSON, The industrial Chemist and chemical manufacturer. Dez. 1925; Übersetzung in Rev. Prod. Chim. **29**, 253 [1926]. – H. HERBST, Kolloidchem. Beihefte **23**, 313 [1926]. – G. MALCOLM DYSON, Chem. Reviews **4**, 109 [1927]. – M. und L. JACQUÉ, *Chim. et Ind.* **19**, 24 [1928]. *G. Cohn.*

Chlorkohlensäureester, besser Chlorameisensäureester genannt, sind Verbindungen der allgemeinen Formel $ClCO_2R$, in der R ein Alkyl, Aryl oder Aralkyl bezeichnet. Die Ester der einfacheren aliphatischen Alkohole, welche besondere Wichtigkeit besitzen, sind flüchtige, heftig riechende, die Schleimhäute stark reizende Flüssigkeiten. Sie haben den Charakter von Säurechloriden und sind deshalb außerordentlich reaktionsfähig. Mit ihrer Hilfe kann man die Carboxalkylgruppe CO_2R an Kohlenstoff, Sauerstoff oder Stickstoff binden. So kann man diese Gruppe in das Methylen des Malonesters einführen, in die Hydroxylgruppe der Alkohole, wobei also neutrale Kohlensäureester entstehen (s. *Boehringer, D. R. P.* 378 138), in Ammoniak, Anilin u. s. w., wobei sich Urethane bilden.

Eine allgemein anwendbare Methode zur Darstellung der Chlorkohlensäureester besteht in der Einwirkung von Alkoholen auf Phosgen:

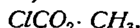


$$ClCOCl + R \cdot OH = ClCO_2R + HCl.$$

Man leitet das Gas in den Alkohol unter starker Kühlung ein. Um zu verhindern, daß sich der gebildete Chlorkohlensäureester mit überschüssigem Alkohol zu neutralem Kohlensäureester umsetzt, muß man das Reaktionsprodukt möglichst schnell verarbeiten. Man schüttelt es in Gegenwart von Eisstücken mit Wasser, um Alkohol und Salzsäure auszuwaschen, trennt den unlöslichen Ester ab, trocknet ihn sofort mit Calciumchlorid und fraktioniert ihn. Er geht meist innerhalb weniger Grade über. Die Ausbeute ist sehr gut (B. RÖSE, *A.* **205**, 227 [1880]; A. KLEPL, *Journ. prakt. Chem.* [2] **26**, 448 [1882]; W. HENTSCHEL, *B.* **18**, 1177 [1885]). Manchmal empfiehlt es sich, die freiwerdende Salzsäure durch geeignete Substanzen (Soda, Pottasche, Kalk, Marmor, Pyridin, Chinolin u. s. w.) zu binden und wasserentziehende Mittel (Na_2SO_4) zuzusetzen (*Merck, D. R. P.* 251 805, 254 471; A. HERVOUET, *F. P.* 497 467 und *Zus. P.* 23587 [1919]). Unter Umständen ist aber auch die Verwendung wasserhaltiger Alkohole zulässig, z. B. zur Darstellung von Chlorkohlensäuremethyl- und -äthylester, wenn man das Phosgen mit den Alkoholen in Gegenwart poröser, unangreifbarer Stoffe (Koks) in Reaktion bringt (G. CAPELLI, *Gazz. Chim. Ital.* **50**, II, 8 [1920]). Doch dürften die Ausbeuten in diesem Falle nicht besonders gut sein. Der Zusatz eines Lösungsmittels (Di- und Trichloräthylen) bei der Reaktion wird von A. HOCHSTETTER (*D. R. P.* 282 134), beim Waschen des Reaktionsproduktes (Benzol, Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff) von der U. S. INDUSTRIAL ALCOHOL Co, West-Virginia (*A. P.* 1 618 824), befürwortet.

Chlorameisensäuremethylester und Chlorderivate desselben entstehen auch bei der Chlorierung von Ameisensäuremethylester.

Chlorkohlensäuremethylester, Chlorameisensäuremethylester,



$$ClCO_2 \cdot CH_3,$$

ist eine Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, deren Dampf die Schleimhäute und Augen heftig angreift. *Kp* 71,4°; D^{15} 1,236. Er wird entweder aus Phosgen

und Methylalkohol dargestellt (J. DUMAS und E. PELIGOT, *Ann. Chim.* [2] 58, 52; *A.* **15**, 39 [1835]; vgl. RÖSE, *A.* **205**, 229 [1880]) oder aus Ameisensäuremethylester durch Einwirkung von Chlor (W. HENTSCHEL, *Journ. prakt. Chem.* [2] **36**, 213 [1887]). Das letztere Verfahren liefert ein Gemisch mit Ameisensäurechlormethylester (*Kp* 93 bis 94°). Man chloriert am besten im Lichte einer 1000-Kerzen-Osram-Halbwattlampe, auf 60 Tl. Ester 71 Tl. Chlor anwendend (*Bayer, D. R. P.* 297 933).

Zur Darstellung im kleinen tropft man Methylalkohol in flüssiges, in Kältemischung befindliches Phosgen am Rückflußkühler und gießt nach beendeter Einwirkung sofort in Eiswasser (W. HENTSCHEL, *B.* **18**, 1177 [1885]), oder man leitet Phosgen in eine kleine Menge Chlorkohlensäuremethylester bei 0° ein und gibt nach und nach $^1/_3$ des jeweils vorhandenen Volumens an Methylalkohol hinzu. Der Zusatz einer neuen Menge des Alkohols darf erst erfolgen, wenn das Phosgen nicht mehr merklich absorbiert wird u. s. w. (KLEPL, *Journ. prakt. Chem.* [2] **26**, 448 [1882]).

Im großen leitet man Phosgen in den Methylalkohol ein, indem man durch äußere Kühlung dafür sorgt, daß die Temperatur 30—35° nicht überschreitet. Wichtig ist ferner, daß man den freiwerdenden Chlorwasserstoff entfernt, was durch Zusatz von Marmorstücken oder Einleiten eines indifferenten Gasstromes geschehen kann (Französisches Verfahren). In einer deutschen Fabrik verwendete man im Weltkriege (nach Mitteilungen eines amerikanischen Industriespions) zur Herstellung gußeiserne, verbleite Kessel mit einem Fassungsraum von 2800 *l*. In den Kessel wird eine kleine Menge Chlorkohlensäuremethylester gegeben und dann flüssiges Phosgen und trockener Methylalkohol eingelassen. Unter gutem Rühren wird eine Temperatur von 0° innegehalten. Es wird ein Phosgenüberschuß von 10% verwendet. Der entweichende Chlorwasserstoff wird in Türmen absorbiert. Man stellt in einer Charge 2000 *kg* Ester her. Die Destillation ergibt eine Ausbeute von 80—90% d. Th.

Verwendung. Chlorameisensäuremethylester wird bei der Bekämpfung tierischer Schädlinge mit Blausäure oder Cyankohlensäuremethylester als Reizstoff verwendet („Zyklon"). Seine energische Wirkung auf Augen und Atmungsorgane läßt die Anwesenheit des in großer Verdünnung schwer wahrnehmbaren, giftigen Bekämpfungsmittels leicht erkennen (W. RASCH, Ztschr. öffentliche Chem. **26**, 147 [1921]; TH. POHL und B. TESCH, *Desinfektion* **11**, 87 [1926]; H. SCHRECKE, Ztrlbl. Bakteriol. Parasitenkunde, 1. Abt., **102**, 111 [1927]).

Der Ester dient zur Fabrikation höher chlorierter Ameisensäuremethylester, von Cyankohlensäuremethylester, von Heptin- und Octincarbonsäuremethylester (s. Riechstoffe) (CH. MOUREU, *D. R. P.* 133 631).

Chlorkohlensäurechlormethylester, Chlorameisensäurechlormethylester, $ClCO_2 \cdot CH_2Cl$. Erstickend riechende, wasserhelle Flüssigkeit. Kp_{760} 106°; *D* 1,456. Zersetzt sich mit Wasser unter Bildung von Salzsäure, Kohlensäure und Formaldehyd. Giftigkeit etwa $^1/_3$ von der des Phosgens. Reizwirkung auf die Augen beträchtlich.

Chlorkohlensäuredichlormethylester, Chlorameisensäuredichlormethylester, $ClCO_2 \cdot CHCl_2$. Farblose Flüssigkeit. Kp_{760} 110—111°; Kp_{100} 55—55°; Kp_{50} 40—42°; *D* 1,560. Riecht gleichfalls erstickend und reizt die Augen zu Tränen, wenn auch etwas weniger stark als die vorangehende Verbindung. Die Giftwirkung ist wohl etwas größer. Zerfällt mit Wasser unter Bildung von Kohlenoxyd, Kohlensäure und Salzsäure. Gibt mit Anilin Formanilid und Carbanilid.

Die beiden vorbeschriebenen Ester entstehen nacheinander bei der Chlorierung von Ameisensäuremethylester oder Chlorameisensäuremethylester unter dem Einfluß einer geeigneten Lichtquelle. Nach französischen Untersuchungen sind elektrische Bogenlampen, Osram-Halbwattlampen und namentlich Quarzquecksilberlampen hierfür gut geeignet. Die letztgenannte Lichtquelle scheint für die Erzielung

höher chlorierter Produkte am vorteilhaftesten zu sein, während die anderen, milder wirkenden Lichtquellen bei der Fabrikation des Monochlormethylesters benutzt werden. Die Chlorierung wird in Bleikammern vorgenommen. Der Monochlormethylester ist auf diesem Wege kaum rein zu gewinnen, wohl aber der Dichlormethylester, den man von einer kleinen Menge Trichlormethylester (s. u.) durch Fraktionieren befreien kann (s. auch die folgende Verbindung).

Das Gemisch der beiden Ester wurde im Weltkriege als Palite (französisch), Palit (englisch), K-Stoff (deutsch) zur Füllung von Gasgranaten als Reizstoff verwendet, von deutscher Seite 1915. Die Gasschutzmasken und Gashauben schützen aber recht gut gegen das Gift. Die Wirkung der Geschosse war nicht groß, so daß das Gemisch bald durch den Chlorkohlensäuretrichlormethylester ersetzt wurde (vgl. H. HERBST, *Kolloidchem. Beih.* **23**, 330 [1926]).

Chlorkohlensäuretrichlormethylester, Chlorameisensäuretrichlormethylester, $ClCO_2 \cdot CCl_3$. Farblose, ölige Flüssigkeit. Kp_{160} 127°; Kp_{18} 41°; Kp_4 20°; Kp_1 0°; $Kp_{0,13}$ −20°; D^{14} 1,6525. Geruch ist eigentümlich. Reizt weniger zu Tränen als die beiden vorbesprochenen Verbindungen, wirkt aber erstickender und ist sehr viel giftiger. Die Verbindung kann als ein Dimeres des Phosgens aufgefaßt werden. Sie geht leicht in letzteres über, u. zw. sowohl beim Erhitzen wie in Gegenwart von Katalysatoren schon bei gewöhnlicher Temperatur. Auf erhitzte Tonscherben getropft, gibt der Ester glatt Phosgen (J. MEYER und R. BACKA, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **135**, 181 [1924]).

Der Ester ist das Endprodukt der Chlorierung von Ameisensäuremethylester (W. HENTSCHEL, *Journ. prakt. Chem.* [2] **36**, 211 [1887]; vgl. CAHOURS, *Ann. Chim.* [3] **19**, 352; *A.* **64**, 315 [1845]) oder Chlorameisensäuremethylester im Sonnenlicht (HENTSCHEL, *Journ. prakt. Chem.* [2] **36**, 100 [1887]; vgl. M. DELÉPINE, *Bull. Soc. chim. France* [4] **27**, 39 [1920]).

Auf deutscher Seite war im Weltkriege der Ameisensäuremethylester das Ausgangsmaterial. Durch Erhitzen von 95%iger Ameisensäure mit reinem Methylalkohol in eisernen, mit Blei oder Porzellan ausgelegten Kesseln von 2,5 *m* Durchmesser und einem Fassungsvermögen von 12000 *l* gewann man Ameisensäuremethylester (*Kp* 32,5°; *D* 0,993). Die Chlorierung erfolgte in Kesseln aus Gußeisen von 2−3 *m* Durchmesser und 1,5 *m* Tiefe, die mit Blei und Tonplatten ausgelegt waren. Es darf keine Spur Eisen in die reagierenden Flüssigkeiten hineingelangen. Das Chlor wird durch 6−8 Glasröhren in den Ester geleitet. Als Lichtquelle werden in jedem Kessel 8 Osramlampen von 4000 Kerzen angebracht. Die Chlorierung von 1500—2000 *l* Ester dauerte 8−14 Tage. Die Heizung erfolgte durch Wasserdampf mittels Heizschlangen. Die Temperatur stieg während der Operation allmählich auf 140−160°. Dann wurde der perchlorierte Ester abdestilliert. (Durch vorzeitige Unterbrechung der Chlorierung konnte man das Gemisch der beiden vorhergehenden Ester erhalten.)

Die Franzosen benutzten Chlorameisensäuremethylester als Ausgangsstoff und chlorierten in Steinguttöpfen. Sie beschleunigten den Prozeß durch Bestrahlung mit COOPER-HEWITTschen Quecksilberlampen. Nach ihren Angaben soll die Temperatur im Innern 80° nicht überschreiten. Das Endprodukt enthält bis 90% des gewünschten Esters. Zweifellos haben die Alliierten die Verbindung nach ihrem Verfahren nicht in genügenden Mengen darstellen können.

Der Ester diente im Weltkriege in größtem Maßstabe als Kampfstoff, auf deutscher Seite unter dem Namen Grünkreuzkampfstoff Perstoff, weil die mit ihm gefüllten Geschosse durch ein aufgemaltes grünes Kreuz kenntlich gemacht waren, französisch Surpalite, amerikanisch Superpalit, englisch Diphosgen genannt. Perstoff gehört zu den giftigen bekannten Kampfstoffen. Es ist aber noch nicht entschieden, ob die Wirkung ihm eigentümlich ist oder dem durch seine Spaltung entstehenden Phosgen. Nach amerikanischen Messungen ist Perstoff erheblich weniger giftig als Phosgen. Tödliche Konzentration 7 *mg/m*³ (H. HERBST, *Kolloidchem. Beih.* **23**, 329 [1926]). Das Krankheitsbild entspricht vollständig dem von Phosgen hervorgerufenen. Auch hier zunächst keine Beschwerden, dann plötzlich Anzeichen schwerer Vergiftung mit weit vorgeschrittenem Krankheitsbild. Bei größerer Konzentration erfolgt der Tod in sehr kurzer Zeit. Pflanzen werden nur vorübergehend durch die Substanz geschädigt; sie erholen sich an frischer Luft recht schnell. Von aktiver Kohle wird der Kampfstoff vollständig absorbiert, indem er in Phosgen zerfällt. Gasmasken mit Kohle- und Hexamethylentetraminfüllung

gewähren also ausreichenden Schutz. In Gräben und Unterständen reinigte man die mit Perstoff verpestete Luft durch einen Sprühregen mit einer Lösung von 240 *g* Schwefelleber und 140 cm^3 Seifenlauge in 10 *l* Wasser, notfalls auch mit Soda- oder Pottaschelösung. Nach Beendigung des Krieges wurden die großen Vorräte von Perstoff in Tetrachlorkohlenstoff übergeführt.

Chlorkohlensäureäthylester, Chlorameisensäureäthylester,



$ClCO_2 \cdot C_2H_5$.

Farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch. Kp_{760} 94—95° (korr); D_{15}^{15} 1,1449. Darstellung aus Phosgen und absolutem Alkohol (DUMAS, *Ann. Chim.* [2] 54, 228; *A.* **10**, 278 [1834]; vgl. RÖSE, *A.* **205**, 229 [1880]). Darstellung aus diesen Komponenten bei Gegenwart von Dimethylanilin s. *Bayer, D. R. P.* 118536, 118537; vgl. *D. R. P.* 117624.

Der Ester dient zur Darstellung von Cyankohlensäureäthylester (Schädlingsbekämpfung). Er kann zur Herstellung von Urethan gebraucht werden. Heilmittel, die mit seiner Hilfe gewonnen werden, sind: Euphorin (Phenylurethan), Neurodin (Äthyl-p-oxyphenylurethan; *Merck, D. R. P.* 69328), Thermodin (Acetyl-p-äthoxyphenylurethan; *Merck*), Eupyrin (Vanillin-äthylcarbonat-p-phenetidin, ZIMMER & Co., *D. R. P.* 101684), Euchinin (Chininäthylcarbonat; ZIMMER & Co., *D. R. P.* 91370, 118352, 123748).

Schließlich seien noch die als Arzneimittel hin und wieder verwendeten Urethane Hedonal und Aponal genannt. Zu ihrer Darstellung dienen Chlorkohlensäureester höherer Alkohole, für Hedonal (*Bayer*) Methylpropylcarbinol, für Aponal Amylenhydrat (*D. R. P.* 251805, 254472).

Literatur: J. MEYER, Der Gaskampf und die chemischen Kampfstoffe. S. Hirzel, Leipzig 1926. A. A. FRIES und C. J. WEST, Chemical warfare. London 1921. — A. KLING, D. FLORENTIN, A. LASSIEUR und R. SCHMUTZ, *Ann. Chim.* [9] **13**, 44. *G. Cohn.*

Chlorkohlenstoff s. Kohlenstofftetrachlorid.

Chlormethyl s. Methylchlorid (Bd. **I**, 236).

Chlornaphthaline s. Naphthalinabkömmlinge.

Chlornitrobenzole und ihre Sulfosäuren s. Benzolabkömmlinge (Bd. **II**, 276, 281).

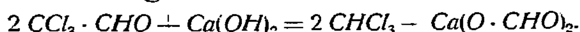
Chlorodont (LEO-WERKE, A. G., Dresden), Zahnpaste, enthält disperses Calciumcarbonat, Seife, Glycerin und als wirksames Agens chlorsaures Calcium. Desinfiziens, Mundantisepticum. *Dohrn.*

Chloroform, Trichlormethan, $CHCl_3$, wurde von LIEBIG zuerst hergestellt, der beobachtete, daß diese Verbindung, von ihm Chlorkohlenstoff genannt, sowohl durch Zersetzen des Chlorals mit Alkalien (*Poggendorf Ann.* **23**, 444; *A.* **1**, 198 [1832]) als auch durch Einwirkung von Chlorkalk auf Alkohol oder Essiggeist (d. i. unser heutiges Aceton) entsteht. Bald darauf wurde es auch von SOUBEIRAN (*Ann. Chim.* [2] **48**, 131; *A.* **1**, 272) entdeckt. Der über die Priorität entstandene Streit hat zugunsten LIEBIGS geendet (*A.* **162**, 161). DUMAS (*A.* **16**, 164 [1835]), dem es bereits gelungen war, die Zusammensetzung und Molekulargröße des Chlorals zu bestimmen, stellte auch die richtige Zusammensetzung des Chloroforms fest. Er fand ferner die technisch wichtige Reinigung des Chloroforms mittels *konz.* Schwefelsäure.

Eigenschaften. Chloroform ist eine klare, farblose Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch und süßlichem Geschmack; nicht brennbar. E_p —63,495°. Kp_{760} 61,20° (korr.). D_4^0 1,52637. 1000 cm^3 Wasser lösen bei 22° 4,2 cm^3 Chloroform. 1000 cm^3 Chloroform lösen bei derselben Temperatur 1,52 cm^3 Wasser (HERZ, *B.* **31**, 2670 [1898]). Chloroform ist mischbar mit Alkohol, Äther, Aceton, fetten und ätherischen Ölen. Beim Mischen mit Äther tritt beträchtliche Temperaturerhöhung ein. Chloroform ist ein gutes Lösungsmittel für Harze, Alkaloide u. s. w. Es nimmt Jod mit Purpurfarbe auf.

Darstellung. Von den zahlreichen Bildungsweisen des Chloroforms kommen für die technische Darstellung nur wenige in Betracht, in erster Linie die von

LIEBIG aufgefundenen Verfahren durch Behandlung von Alkohol oder Aceton mit Chlorkalk. Dieser wirkt auf den Alkohol teils oxydierend, teils chlorierend, indem er ihn durch verschiedene Zwischenstufen hindurch in Chloral (bzw. nahestehende Derivate) überführt, das dann durch das anwesende Calciumhydroxyd in Chloroform und Ameisensäure zerlegt wird:



$$2\,CCl_3 \cdot CHO + Ca(OH)_2 = 2\,CHCl_3 + Ca(O \cdot CHO)_2.$$

Aceton wird von Chlorkalk in Trichloraceton verwandelt, das bei der Spaltung mit dem Erdalkali Chloroform und Essigsäure liefert. Ferner wird Chloroform auch technisch aus Acetaldehyd hergestellt (s. S. 367).

Die Fabrikation des Chloroforms aus Alkohol wird jetzt nur noch ganz selten ausgeführt und kann deshalb sehr kurz behandelt werden. Das Acetonverfahren ist z. Z. neben den Acetaldehydmethoden vorherrschend.

Sehr leicht gelingt die Darstellung von Chloroform aus Trichloressigsäure. Diese zerfällt beim Kochen mit Wasser oder Alkalien in Chloroform und Kohlendioxyd (J. DUMAS, *A.* 32, 113 [1839]; H. BECKURTS und R. OTTO, *B.* **14**, 589 [1881] K. SEUBERT, *B.* **18**, 3342 [1885]). Ebenso erhält man Chloroform, wenn man das Kaliumsalz mit Wasser im Rohr auf 100° erhitzt (K. SEUBERT) oder die Säure mit Ammoniak erwärmt (J. DUMAS), ferner durch Erhitzen der Säure mit Anilin (H. GOLDSCHMIDT und R. BRÄUER, *B.* **39**, 109 [1906]) oder tertiären Basen, wie Dimethylanilin, Pyridin, Chinolin (K. SILBERSTEIN, *B.* **17**, 2664 [1884]).

Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Zersetzung von Trichloressigsäure z. Z. fast ausschließlich zur Herstellung des Chloroforms in Deutschland dient, da auf diese Weise die bei der Herstellung von Chloressigsäure anfallende Trichloressigsäure nutzbringend verwertet wird (Mitteilung von F. ULLMANN).

In Amerika stellt man ferner Chloroform durch Reduktion von Tetrachlorkohlenstoff her.

Ganz kurz sollen anschließend die Verfahren behandelt werden, welche keine Einführung in die Technik gefunden haben, aber Zukunftsmöglichkeiten bieten.

I. Darstellung aus Alkohol mit Chlorkalk.

Für dieses Verfahren geben bereits LIEBIG, DUMAS, SOUBEIRAN sowie M. PETTENKOFER (Neues Rep. d. Pharmaz. **10**, 103) brauchbare Vorschriften.

Im Großbetriebe verwendet man nach G. M. (*Chem.-Ztg.* **10**, 338 [1886]) zur Fabrikation schmiedeeiserne Gefäße („Entwickler") von 1,4 *m* Höhe und 2,0 *m* Durchmesser.

In jedem Entwickler befinden sich ein Rührwerk, Einleitungsröhren für Dampf und Wasser und ein Mannloch zum Einfüllen des Chlorkalkes. Der Deckel des Entwicklers kann zur Kühlung mit kaltem Wasser berieselt werden. Durch ein Rohr von 75 *mm* Durchmesser ist der Entwickler mit dem Kühler verbunden. Das Destillat wird in einer Vorlage gesammelt. Der Waschapparat besteht aus einem schmalen, hohen Zylinder mit halbkugelförmigem Boden und einem Rührwerk in Form einer Schiffsschraube, so daß eine Bewegung von unten nach oben stattfindet. An der Seite des Waschapparats befinden sich in verschiedener Höhe Hähne, um das Waschwasser abzulassen. Da dieses alkoholhaltig ist, wird es immer in den Prozeß zurückgegeben.

Die Erfahrung hat gelehrt, daß man am besten arbeitet, wenn man auf 4 Tl. Chlorkalk von 103–108° (niedriger- und höhergrädiger Chlorkalk ist nicht zu empfehlen, da im ersten Fall die Ausbeute schlecht wird, weil nicht genügend unterchlorige Säure vorhanden ist, und im zweiten Fall, weil sich die Mischung zu stark erhitzt) 3 Tl. Alkohol von 96° *Tr.* und 13 Tl. Wasser nimmt, so daß auf 4 Tl. feste Masse 16 Tl. Flüssigkeit kommen. (Über die Grädigkeit von Chlorkalk s. d.)

Um eine Tagesproduktion von 125 *kg* Chloroform zu erzielen, braucht man 4 Entwickler, von denen jeder eine Ladung von 400 *kg* Chlorkalk, 300 *kg* Alkohol und 1300 *l* Wasser erhält.

Man füllt zuerst den Alkohol ein, sodann so viel Wasser bzw. alkoholhaltiges Waschwasser und Destillat, daß die Flüssigkeitsmenge 1600 *l* beträgt, bringt darauf das Rührwerk in Gang und fügt schließlich die 400 *kg* Chlorkalk hinzu. Hierauf verschließt man luftdicht und erwärmt mittels Dampfes. Zeigt das in die Flüssigkeit eintauchende Thermometer 40°, so stellt man den Dampf ab, während man das Rührwerk so lange weiter gehen läßt, bis die Temperatur auf 45° gestiegen ist. Nach Abstellen des Rührwerkes erwärmt sich die Masse langsam weiter bis auf 60°; steigt die Temperatur höher, so kühlt man den Deckel des Entwicklers. In die Verbindungsleitung zwischen Entwickler und Kühler ist ein Glasrohr eingeschaltet, um den Verlauf der Reaktion beobachten zu können. Sobald sie im Gange ist, sieht man in dieser Glasröhre, wie ein feiner Regen von Chloroform, Alkohol und Wasser von der entweichenden Luft hindurchgetrieben wird; man läßt diese Luft eine mit Wasser gefüllte Waschflasche durchstreichen. Dieses heftige Blasen dauert einige Minuten;

darnach beginnt das Chloroform zu destillieren. Sobald aus jedem Entwickler etwa 30 *kg* abdestilliert sind, wird das Rührwerk wieder in Gang gesetzt. Zeigt sich im Destillat kein Chloroform mehr (keine schwere, ölige Schicht), so wechselt man die Vorlage. Das jetzt folgende Destillat, bestehend aus mit Chloroform gesättigtem Alkohol, wird für sich aufgefangen. Bleibt eine Probe beim Schütteln mit Wasser klar, so ist alles Chloroform abdestilliert, und man läßt nunmehr das Destillat, bestehend aus 500–600 *l* eines sehr verdünnten Alkohols, so lange in die Montejus laufen, bis es noch 3° *Tr.* zeigt. Die im Entwickler zurückbleibende Kalkbrühe, welche durch das Rührwerk am Absetzen verhindert worden ist, läßt man nun durch das Bodenventil ablaufen.

Das verdünnte Alkoholdestillat wird neuen Ansätzen zugegeben. Das nach dem Waschen bei der Rektifikation zuerst überdestillierende, trübe, alkoholhaltige Chloroform wird getrennt aufgefangen und nochmals gewaschen.

Im Durchschnitte verbraucht man auf 100 Tl. Alkohol 1337,46 Tl. Chlorkalk von 100°.

Dieses Darstellungsverfahren für Chloroform aus Alkohol und Chlorkalk war, abgesehen von der dazu vorgeschlagenen Apparatur, kaum noch verbesserungsbedürftig; deshalb begegnet man auf diesem Gebiet in der Neuzeit auch nur wenigen patentierten Verfahren. Zu nennen ist das *D. R. P.* 129 237 von J. A. BESSON in Caen (Calvados). Es schützt ein Verfahren zur Darstellung von Chloroform in ununterbrochenem Betriebe, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkohol zuerst mit Chlor vorbehandelt und darnach mit Chlorkalk und Alkalien erwärmt wird. Dieses bereits nach 3 Jahren wieder erloschene Patent hat aber ebensowenig technische Bedeutung erlangt wie das patentierte Chloralverfahren desselben Erfinders.

Obgleich das Spiritusgesetz vom Jahre 1887 den Alkohol-Chloroform-Fabrikanten durch Überlassung von steuerfreiem Alkohol bedeutende Erleichterung verschaffte, wurde doch dieses Verfahren fast überall verdrängt durch das bessere Acetonverfahren.

II. Darstellung aus Aceton mit Chlorkalk.

In die chemische Technik wurde dieses Fabrikationsverfahren gegen Ende des 19. Jahrhunderts eingeführt, nachdem es in den Achtzigerjahren gelungen war, reines Aceton billig herzustellen. Spärliche Angaben über das Verfahren findet man im *D. R. P.* 36514 [1885]; *A. P.* 322 194; *E. P.* 8523 [1885] von G. MICHAELIS und W. F. MAYER, Albany, N. Y., sowie bei ORNDORFF und JESSEL (*Amer. Chem. Journ.* **10**, 366 [1888]; *Chemische Ind.* **14**, 115 [1891]). Vgl. auch C. RUMPF, *A. P.* 383 992 [1888]; PORSCH, *A. P.* 573 483 [1896].

Im folgenden soll eine Beschreibung eines Chloroformbetriebes und der dazugehörigen Apparatur gegeben werden.

1. Rohmaterialien.

a) Der zu verarbeitende Chlorkalk soll mindestens 33–35% Chlor enthalten. Er wird kurz vor Gebrauch mit soviel Wasser behandelt, daß in der Lösung 10% Chlor enthalten sind. Das Entleeren der Chlorkalkfässer in die Auflösegefäße muß zum Schutze der Arbeiter am besten außerhalb des Chloroformgebäudes vorgenommen werden. Die offenen, mit Blei ausgelegten Holz- oder Eisenrührwerke sind der Staubplage wegen nicht zu empfehlen. Gute Dienste leisten die bei Chlorbleichlaugen angegebenen Apparate (S. 308). Recht gut hat sich auch folgende Chlorkalklösetrommel bewährt:

In einem schmiedeeisernen, verbleiten Kasten von 2500 *mm* Länge, 1600 *mm* Breite und 1250 *mm* Höhe ruht in 2 Stopfbüchsen eine perforierte, drehbare Trommel von 800 *mm* Durchmesser und 2000 *mm* Länge. Sie ist aus starkem, beiderseitig verbleitem Eisenblech oder ganz aus Hartblei gemacht und hat zum Einfüllen des Chlorkalkes einen abnehmbaren Füllrumpf, in dessen Mündung der Boden des Chlorkalkfasses bequem hineinpaßt. Das zu entleerende Chlorkalkfaß wird, nachdem man den Holzboden schnell entfernt und durch einen mit Schieber versehenen eisernen Boden ersetzt hat, mit dem Flaschenzug hochgehoben und auf den Füllrumpf niedergelassen. Beim Herausziehen des Schiebers fällt der Chlorkalk langsam durch den Füllrumpf in die Lösetrommel hinein, u. zw. vollständig staubfrei, da der Kasten bis über die Achse der Trommel mit Wasser gefüllt ist. Die Größe des Kastens und der Lösetrommel wird so bemessen, daß ein Faß auf einmal entleert werden kann und der Chlorkalk eine 10%ige Chlorlösung ergibt. Nach dem Entfernen des leeren Fasses und des Füllrumpfes wird die Einfüllöffnung verschlossen und die Trommel in Rotation gebracht. In kurzer Zeit ist der Chlorkalk vollständig aufgelöst; in der Trommel bleiben ev. Steine, Holzteile u. dgl. zurück.

Auf diese Weise erhält man eine gleichmäßige Auflösung des Chlorkalkes, frei von allen Klumpen, welche stürmische Reaktion und Überschäumen verursachen. Die beste, gleichmäßigste Chlorkalklösung erhält man natürlich dann, wenn man an Stelle des Chlorkalkes flüssiges oder gasförmiges Chlor zur Verfügung hat und

dieses in eine selbstbereitete Kalklösung einleitet, bis sie 10% aktives Chlor enthält. In diesem Falle benutzt man verbleite Gefäße aus Schmiedeeisen von 10—15 m^3 Inhalt. Über die bei der Herstellung zu beachtenden Vorsichtsmaßregeln s. Chlorbleichlaugen. Daß die Verarbeitung gasförmigen Chlors lukrativer ist als die von Chlorkalk, ist einleuchtend.

b) Das auf Chloroform zu verarbeitende Aceton muß von größter Reinheit sein; denn je reiner es ist, desto höher ist die Ausbeute an Chloroform purissimum; 85—90% d. Th. an reinem Chloroform sind leicht zu erreichen.

Das Aceton muß völlig neutral sein; 10 cm^3 dürfen durch einige Tropfen Phenolphthaleinlösung nicht gerötet werden; auf Zugabe von 1 cm^3 $^n/_{10}$-$NaOH$ muß dagegen diese Probe deutlich gerötet werden. Vor allem darf das Aceton nicht mehr als 0,05% Aldehyde enthalten.

2. Die Apparatur.

Der Entwickler. Beim Arbeiten mit Chlorkalk findet im Entwickler (Abb. 115) während der Chloroformentwicklung heftiges Schäumen der alkalischen Flüssigkeit statt, das mitunter explosionsartig unter starkem Überschäumen verläuft; deshalb ist es nötig, daß vor allem ein gutes Misch-Rührwerk und kräftige Kühlung vorhanden sind; auch darf der Entwickler nicht zu klein sein; es muß ein möglichst großer Steigraum, vorteilhaft mit Schaumbrechern *b*, vorhanden sein. Beheizt bzw. gekühlt wird der Entwickler am besten durch einen Doppelmantel, dem Dampf bzw. Wasser zugeführt werden kann. Das Chlorkalklösegefäß wird je nach den örtlichen Verhältnissen entweder über oder neben dem Entwickler aufgestellt, so daß die Chlorkalklösung entweder mit eigenem Gefälle in ihn einfließen oder hineingepumpt oder eingesaugt werden kann. Das Acetonmeßgefäß, welches die für eine Operation nötige Menge Aceton enthält, wird einige Meter über dem Entwickler angebracht; der Zufluß wird durch ein Regulierventil geregelt. Vorteilhafter ist es, das Aceton mittels einer kleinen Druckpumpe in den Entwickler zu befördern. In einem derartig eingerichteten Apparat von 4,6 m^3 Inhalt können Ansätze von je 500 *kg* Chlorkalk (33%ig) und 45 *kg* = 56 *l* Aceton in 4^h verarbeitet werden (in 24^h also 6 Ansätze). Der Chlorkalk wird in 1600—1700 *l* Wasser vorher möglichst gut aufgelöst; das Aceton wird in $1^1/_2{}^h$ zugepumpt.

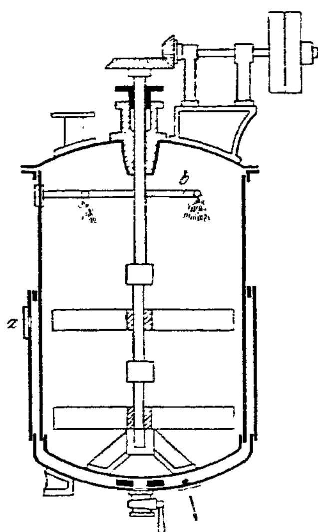


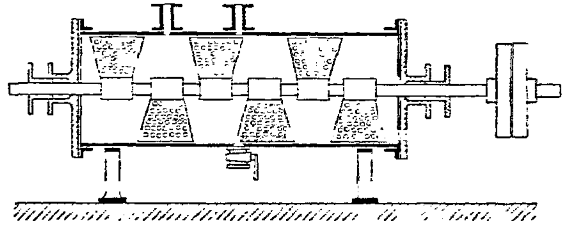
Abb. 115. Apparat zur Herstellung von Chloroform. *a* Dampf- bzw. Kühlwassereintritt; *b* Spritzringe.

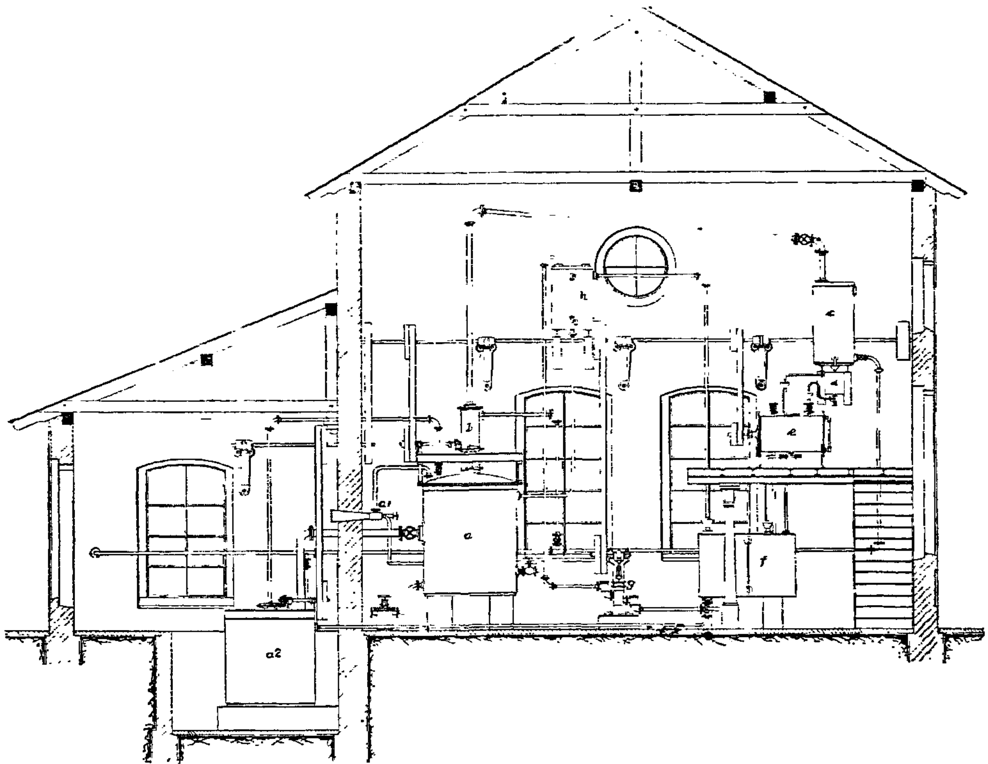
Bei richtiger Temperatureinhaltung (solange Aceton eingepumpt wird, 50—55° in der Lösung, darnach 55—60°) destilliert von Anfang an ein Chloroform vom *spez. Gew.* 1,5 = 48,1° *Bé* über, das sich von dem mitüberdestillierten Wasser schnell in Florentiner Flaschen *d* (Abb. 117) abscheidet. Zeigt das Chloroform nur 45—47° *Bé* = 1,455—1,485 *spez. Gew.*, so wird es mit dem nächsten Ansatze zusammen nochmals mit Chlorkalk behandelt. Ist die Reaktion gut verlaufen, so müssen aus 56 *l* Aceton ungefähr 56 *l* Rohchloroform erhalten werden.

Hat man diese Ausbeute erreicht, so steigert man die Temperatur allmählich bis auf 95° und erhält noch 4—6 *kg* Nachlauf, den man getrennt auffängt. Er besteht aus einem Gemisch von Chloroform und Aceton, das beim nächsten Ansatz nochmals mitverarbeitet wird, vom *Kp* 61°. Daß bei dem niedrigen Siedepunkt des Chloroforms kräftige Kühler zur Kondensation der destillierenden Dämpfe nötig sind, ist selbstverständlich; auch ist es ratsam, in die Übersteigleitung, welche den Entwickler mit dem Kühler verbindet, einen Rückflußkühler einzuschalten, damit zu Anfang der Reaktion schneller gearbeitet werden kann und dabei das Aceton und Chloro-

form am Entweichen verhindert werden. Nach vollendeter Reaktion wird dann der Rückflußkühler ausgeschaltet.

Wäscher. Das Rohchloroform wird zur Entfernung des etwa vorhandenen Acetons und dessen Homologen, vor allem zur Beseitigung empyreumatischer Stoffe mit Schwefelsäure von 66⁰ *Bé* mehrere Male, so lange, bis die Säure vollständig farblos bleibt, tüchtig gewaschen. Der Waschapparat (Abb. 116, s. auch Abb. 117) besitzt ein Rührwerk mit perforierten Mischflügeln. Nach Abstellen des Rührwerkes trennen sich Chloroform und Schwefelsäure sehr schnell voneinander: das farblose, leichtere Chloroform setzt sich über der dunkelbraun gefärbten Säure ab. Diese Waschschwefelsäure kann man durch Erhitzen in einer Destillierblase von Chloroform befreien und das Destillat zu neuem Ansatz mit verwenden. Das mit Schwefelsäure gewaschene Chloroform wird durch einmalige Destillation im kupfernen Destillierapparate ohne Kolonne vollständig rein als Pharmakopöeware erhalten. Da dem Chloroform Spuren von Schwefelsäure anhaften, so gibt man in die Destillationsblase etwas Soda zur


Abb. 116. Chloroformwäscher.


Abb. 117. Chloroformfabrik von F. H. MEYER, Hannover-Hainholz.

Neutralisation der Säure. Der erste Teil des Destillats ist durch Spuren von Wasser trübe, milchig und wird für sich aufgefangen; ebenso fängt man den Nachlauf getrennt für sich auf.

Abb. 117 und 118 stellen Chloroformanlagen dar; beide sind sowohl für Verarbeitung von Alkohol als auch von Aceton eingerichtet.

In dem Mischgefäße a_2 (Abb. 117) wird Chlorkalk mit Wasser zu einem gleichmäßigen Brei verarbeitet, der in den Entwickler *a* durch den Strahlapparat a_1 eingesaugt wird. Aus dem Hochreservoir *h* läuft A c e t o n bzw. Alkohol der Blase zu. Die sich durch die Reaktionswärme entwickelnden Chloroformdämpfe durchstreichen die Kolonne *b*, werden in dem Kühler *c* zugleich mit Wasser und unzersetztem Aceton bzw. Alkohol verdichtet. Die kondensierte Flüssigkeit durchströmt die Florentiner Flasche *d* und scheidet sich hier in 2 Schichten. Die obere, bestehend aus Wasser und Aceton bzw. Alkohol, gelangt in das Reservoir *f*, während die unten befindliche schwere Flüssigkeit, aus Rohchloroform bestehend, in den Wäscher *e* fließt; die Pumpe *g* dient zur Beförderung der verschiedenen Flüssigkeiten.

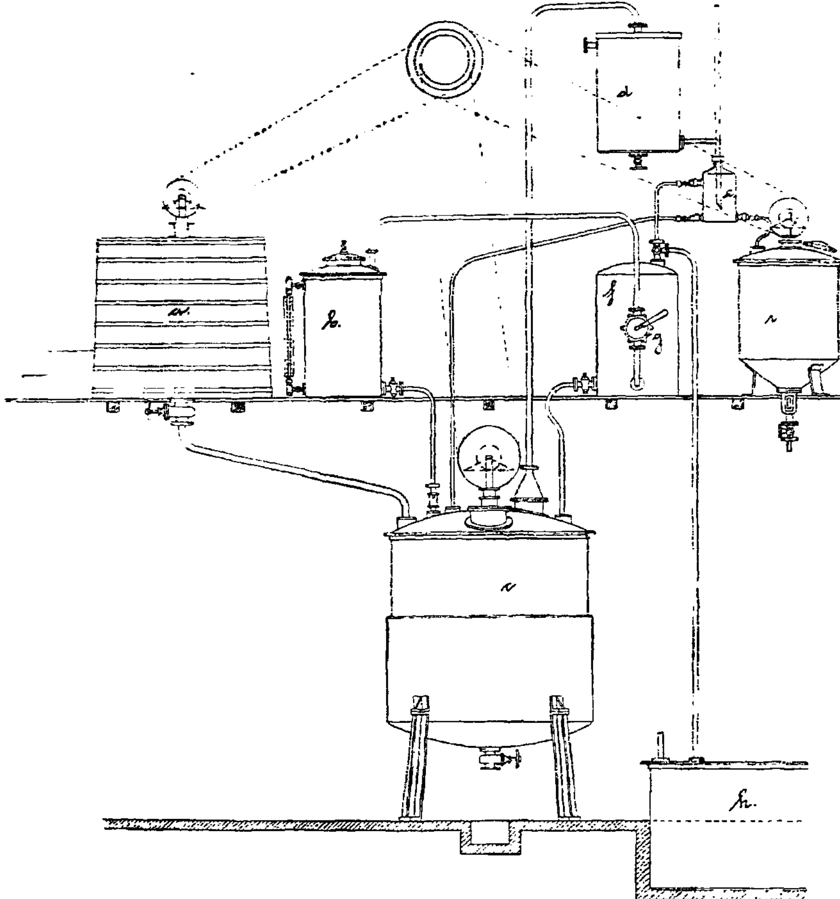
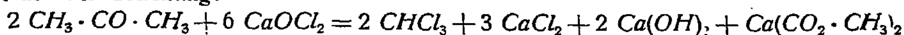


Abb. 118. Chloroformfabrik von HEINRICH HIRZEL, Leipzig-Plagwitz. *a* Chlorkalk-Lösebottich; *b* Meßgefäß für Aceton oder Alkohol; *c* Entwickler; *d* Kühler; *e* Florentiner Flasche; *f* Behälter für Nachlauf; *g* Flügelpumpe; *h* Behälter für aceton- oder alkoholhaltiges Wasser; *i* Sammelgefäß für Rohchloroform.

Rentabilität des Verfahrens.

Diese hängt vor allem von dem Acetonpreise ab, welcher sehr schwankend (etwa 60 M. per 100 *kg*) ist. Die Chlorkalkpreise sind seit langer Zeit beständig und betragen etwa 16 M. per 100 *kg* Chlorkalk, 30—33%ig. Das Prozent Chlor im Chlorkalk stellt sich also erheblich teurer als das elektrisch erzeugte Chlor. Es ist daher kein Wunder, daß die Chloroformfabriken immer mehr in die Nähe der Chlorfabriken oder direkt in diese verlegt werden.

Nach der Gleichung:



$$2\ CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + 6\ CaOCl_2 = 2\ CHCl_3 + 3\ CaCl_2 + 2\ Ca(OH)_2 + Ca(CO_2 \cdot CH_3)_2$$

würden theoretisch nötig sein:

auf 116,2 *kg* Aceton 6 *Mol.* Chlor = 426 *kg* Chlor, um 238,8 *kg* Chloroform zu erzeugen; also auf 100 *kg* Aceton = 366,6 *kg* Chlor bzw. 1110 *kg* Chlorkalk von 33%, um 205,5 *kg* Chloroform zu bilden.

In der Praxis werden aber auf 100 *kg* Aceton nur etwa 175 *kg* Chloroform rein erhalten, d. s. 85,15% d. Th. Es kommen demnach auf

100 *kg* R e i n c h l o r o f o r m: 57,01 *kg* Aceton, rein, und 209,48 *kg* Chlor bzw. 634,78 *kg* Chlorkalk von 33%.

Außerdem sind, je nach Größe der Tagesproduktion, noch 15—25 M. für je 100 *kg* Chloroform in Rechnung zu setzen für Lohn, Kohle, Chemikalien, Amortisation u. s. w.

III. Darstellung aus Tetrachlorkohlenstoff durch Reduktion.

GEUTHER (*A.* **107**, 214 [1858]) beobachtete zuerst, daß Tetrachlorkohlenstoff bei Behandlung mit Zink und Schwefelsäure in Chloroform übergeht. Das Verfahren wird mit einigen Modifikationen vielerorts beschrieben (*Pharmaz. Zentralhalle* **37**, 715 [1896]; M. KLAR, *Chemische Ind.* **19**, 159 [1896]; J. M. EDER und E. VALENTA, ebenda **20**, 249 [1897]; *Pharmaz. Ztg.* **4**, 22). A. W. SMITH (*A. P.* 753 325 [1904]) machte die technische Durchführung des Prozesses dadurch möglich, daß er als Reduktionsmittel fein verteiltes Eisen bei Gegenwart von Wasser unter Ausschluß jeder Säure verwendete. Bei energischem Rühren kann man die Reaktion leicht kontrollieren und so lenken, daß sie nicht zu weit, d. h. bis zur Bildung von Methylenchlorid führt. Das Verfahren wird von einem amerikanischen Konzern ausgeführt.

Es ist in mannigfacher Weise modifiziert worden; doch läßt sich schwer beurteilen, ob Verbesserungen vorliegen. So kann man als Reduktionsmittel Eisenhydroxydul bei Anwesenheit basischer, das Reaktionsprodukt nicht beeinflussender Stoffe (Alkalicarbonate, Erdalkalihydroxyde, Magnesiumhydroxyd) verwenden, deren Menge ausreicht, um die bei der Reaktion frei werdende Salzsäure ungefähr zu neutralisieren. Das Eisenhydroxydul kann aus Eisenvitriol mit Natronlauge u. s. w. erzeugt werden. Man löst z. B. 1800 Tl. Eisenvitriol in 2000 Tl. Wasser, fügt 1750 *Vol.-Tl.* Natronlauge von 36° *Bé* und 500 Tl. Tetrachlorkohlenstoff hinzu und erwärmt unter Rühren allmählich, zuletzt bis zum Siedepunkt des Chloroforms. Die Ausbeute erreicht leicht 90% d. Th. (SOC. CHIMIQUE DES USINES DU RHÔNE, Paris, *D. R. P.* 416 014 *E. P.* 586 006).

Es sei noch bemerkt, daß man den Tetrachlorkohlenstoff auch rein elektrolytisch zu Chloroform reduzieren kann (H. G. BYERS und W. B. VAN ARSDEL, *A. P.* 1 534 027 [1927]; BROWN COMP. und W. B. VON ARSDEL, *A. P.* 1 535 378).

IV. Darstellung aus Acetaldehyd mit Chlorkalk.

Acetaldehyd stellt sich z. Z. billiger als Aceton. Es liegt also nahe, ihn zur Darstellung von Chloroform zu verwerten. Am zweckmäßigsten verfährt man (*Consortium, D. R. P.* 339 914, 347 460), indem man zu einer 93 *g* wirksames Chlor in 1 *l* enthaltenden Chlorkalklösung in der Wärme unter energischem Rühren eine 20%ige wässerige Aldehydlösung fließen läßt, dann noch kurze Zeit rührt, das Calciumchlorid mit Salzsäure neutralisiert und schließlich Chloroform abdestilliert. Ausbeute 80% d. Th. Mit unwesentlichen Abänderungen arbeitet nach dem gleichen Verfahren die SOC. ANON. DE PRODUITS CHIMIQUES ETABLISSEMENTS MALETRA (*F. P.* 521 700 [1920]).

V. Sonstige Verfahren.

a) Darstellung aus rohem Holzgeist mit Chlorkalk. Während reiner Methylalkohol mit Chlorkalk kein Chloroform liefert, kann man solches aus rohem Holzgeist leicht gewinnen (BELOHOUBEK, *A.* **165**, 349 [1873]), weil er reichliche Mengen von Aceton enthält, die durch Fraktionierung nicht abgetrennt werden können. Das durch Behandlung mit Chlorkalk entstehende Gemisch von Chloroform und Methylalkohol (H. O. CHUTE, *A. P.* 893 784) kann auseinanderfraktioniert werden, wenn man durch Zusatz von Wasser oder Salzen ($CaCl_2$) den *Kp* des Methylalkohols erhöht. Das Verfahren ist wohl noch niemals ausgeführt worden.

b) Darstellung aus Alkohol oder Aceton auf elektrochemischem Wege. Dieses Verfahren verwendet Alkohol oder Aceton und Hypochlorite, stellt letztere aber elektrochemisch her, so daß sie im Entstehungszustande mit den organischen Verbindungen reagieren. Der Prozeß wurde erstmalig von *Schering* (*D. R. P.* 29771 [1884]) ausgeführt und in der Folge vielfach vom wissenschaftlichen und technischen Standpunkt aus bearbeitet (TH. KEMPF, *D. R. P.* 29771; *E. P.* 8148 [1884]; *F. P.* 162 306; *Belg. P.* 65227; ELBS und HERZ, *Ztschr. Elektrochem.* **4**, 113 [1897]; FÖRSTER und MEVES, ebenda **4**, 268 [1897]; DONY-HENAULT, ebenda **7**, 57 [1900]; TEEPLE, *Journ. Amer. chem. Soc.* **26**, 536 [1904]; TRECHZINSKY, *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* **38**, 734 [1906]; WÄSER, *Chem.-Ztg. Repert.* **34**, 141 [1910]). J. FEYER (*Ztschr. Elektrochem.* **25**, 115 [1919]) hat ihn einer besonders eingehenden Bearbeitung und Würdigung unterzogen. Es gelingt leicht bei passender Arbeitsweise unter Verwendung von Aceton, Stromausbeuten von 65%, Materialausbeuten von 75–80% zu erzielen, bei Verwendung von Alkohol Stromausbeuten von 77% und Materialausbeuten von 82%. In Calciumchloridlösung kann man sogar bei Verwendung geeignet präparierter Nickel- und Kupferkathoden mit Aceton Strom-

ausbeuten von 71%, Materialausbeuten von 80%, mit Alkohol Stromausbeuten von 90%, Materialausbeuten von 99% erreichen. L. ZAMBELLETTI führte 1899 das Verfahren auf der elektrotechnischen Ausstellung in Como praktisch vor und wies gleichfalls günstige Ausbeuten auf, 80–90% d. Th. (L'Elettricità 8, 664 [1899]).

c) Darstellung aus Naturgas. Man hat zahlreiche Versuche gemacht, das in unerschöpflichen Mengen zur Verfügung stehende Naturgas, statt es zu verbrennen, in hochwertige Verbindungen überzuführen. Welche praktische Bedeutung einer erfolgreichen Veredlung des Gases zukommen würde, erhellt aus der Tatsache, daß in den Vereinigten Staaten etwa 490 000 000 000 Kubikfuß Naturgas jährlich, in Pennsylvanien allein etwa 5 000 000 Kubikfuß täglich dem Boden entströmen. Das Gas enthält 50–90% Methan. Seine Chlorierung wurde unter den verschiedensten Bedingungen durchgeführt. Es gelingt nun im allgemeinen nicht, ein einheitliches Reaktionsprodukt zu erzielen. Vielmehr resultieren stets Gemische von Methylchlorid, Methylenchlorid, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, und namentlich scheint der Chlorierungsprozeß gerne bei der 1. und 4. Chlorierungsstufe haltzumachen, so daß gerade vom Chloroform relativ geringe Mengen gebildet werden (PHILLIPS, Amer. Phil. Soc. **17**, März [1893]; *Amer. Chem. Journ.* **16**, 362). Die Schwierigkeit liegt vor allem daran, daß Methan und Chlor explosive Gemische geben, so daß man besondere Maßregeln ergreifen muß, um die Reaktion gefahrlos durchführen zu können. Verdünnung mit indifferenten Gasen schwächt einerseits die Reaktionsenergie und erschwert andererseits die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte. Viele Erfinder erstreben in erster Linie die Gewinnung von Methylchlorid, das als Methylierungsmittel wichtig ist und als Ausgangsmaterial für Methylalkohol Bedeutung gewinnen könnte, erhalten somit wunschgemäß Chloroform, Methylenchlorid u. s. w. nur als Nebenprodukte. Da z. Z. von einer praktischen Ausbeutung des Prozesses noch keine Rede sein kann, führen wir im folgenden nur kurz die Patentschriften u. s. w., in denen das Problem behandelt wird, an. Es kann nicht zweifelhaft sein, daß es früher oder später gelöst werden wird.

Schon REGNAULT (*Ann. Chim.* [2] **71**, 380 [1839]; vgl. DUMAS, *Ann. Chim.* [2] **73**, 95; *A.* **33**, 187 [1840]) fand, daß sich Methan mit Chlor im Sonnenlicht unter Bildung von Chloroform umsetzen kann. COLIN (*A. P.* 427 744 [1890]) machte Versuche mit gegenseitiger Verbrennung der beiden Gase und unterhielt die Reaktion durch elektrische Entladungen. ELWORTHY (*F. P.* 353 291 [1905]) verdünnt beide Gase, um Explosionen zu vermeiden, und arbeitet im Sonnenlicht oder elektrischen Bogenlicht. J. WALTER (*D. R. P.* 222 919) verwendet sorgfältig gereinigtes Methan, dem er etwas Wasserstoff zusetzt, und setzt es mit Chlor zusammen einer allmählich zunehmenden Belichtung aus. CH. BASKERVILLE und H. S RIEDERER (*Journ. Ind. engin. Chem.* 5, 5 [1913]) belichten das Gasgemisch mit ultravioletten Strahlen oder behandeln es mit dunklen elektrischen Entladungen. Sie erhalten als Hauptprodukt Tetrachlorkohlenstoff, daneben Chloroform und Hexachloräthan. C. W. BEDFORD (*Journ. Ind. engin. Chem.* 8, 1090 [1916]) findet, daß offen brennendes Bogenlicht (vgl. W. R. MOTT und BEDFORD (*Journ. Ind. engin. Chem.* 8, 1029 [1916]) die beste Lichtquelle für photochemische Reaktionen ist. Mit ihrer Hilfe bringt man die beiden Gase bei niederer Temperatur ohne Explosion zur Reaktion. Das Reaktionsprodukt ist beispielsweise ein Gemisch von 35,5 (35) *Vol.%* CH_2Cl_2, 47,5 (35) $CHCl_3$, 4 (5) CCl_4 und 13 (20) Chloräthanen. Es enthält also beachtenswerte Mengen von Chloroform. Die ALOFORMIA, Italien, leitet die Gase unter Belichtung über einen gasförmigen Katalysator (*E. P.* 586 582).

Andere Erfinder verwenden nur Katalysatoren und machen sich von jeder Belichtung unabhängig. MALLET (*A. P.* 220 397 [1879]; vgl. J. MCKAYE, *A. P.* 880 900 [1908]; 1 009 428 [1911]) leitet Chlor und Methan über Kohle bei 30–90°. Die CARBIDE AND CARBON CHEMICALS CORP., New York (*A. P.* 1 422 838), verwendet aktive Kohle als Katalysator bei höherer Temperatur und scheidet durch Verflüssigung alle Produkte außer unverbundenem Methan ab. Da sie mit überschüssigem Methan arbeitet, wird relativ wenig Chloroform gebildet. Die HOLZVERKOHLUNGS-INDUSTRIE AKT.-GES., Konstanz am Rhein (*D. R. P.* 393 550), leitet ein Gemisch von 2 *Vol.* Methan und 1 *Vol.* Chlor durch geschmolzenes, auf etwa 320° gehaltenes Kaliumbisulfat (Ausbeute bis 50 *Vol.-%* Methylchlorid, neben Methylenchlorid und Chloroform). Im *F. P.* 195 345 [1922] empfiehlt dieselbe Gesellschaft Antimonpentachlorid als Katalysator, Temperatur 300–350°, Hauptprodukt wieder Methylchlorid, Nebenprodukte Methylenchlorid und Chloroform. Eisenchlorid, Kupferchlorid, Antimontrichlorid sind bei einer Temperatur von 150 – 500° die Katalysatoren von G. PFEIFFER und N. MAUTHNER (*E. P.* 157 253 [1921]).

Kupferchlorid wird von H. TH. TIZARD, D. L. CHAPMAN und R. TAYLOR (*E. P.* 214 293 [1922]) bei 435° als Chlorierungsmittel benutzt. Das gebildete Kupferchlorür wird mit Chlor regeneriert. Mit Sulfurylchlorid bei Gegenwart von $FeCl_3$ als Katalysator (Temperatur etwa 450°) chlorieren die ELEKTROCHEMISCHEN WERKE G. M. B. H., H. BOSSHARD, K. STEINITZ und D. STRAUSS (*D. R. P.* 413 724). Temperatur 450°. Man erhält 15–20% Methylenchlorid + Chloroform, 30 – 35% Methylchlorid. Das entstandene Schwefeldioxyd wird mit Chlor wieder in Sulfurylchlorid verwandelt.

S. KARPERS & BROS., Chicago, leiten ein Gemisch von Methylchlorid, Methan und Chlor bei 400–500° durch Steingut- oder Quarzrohre (*A. P.* 1 572 513; *E. P.* 245 991 [1925]; *F. P.* 597 678). DAMOISEAU (*Compt. rend. Acad. Sciences* 91, 1071 [1880]) erhielt Chloroform, indem er Methylchlorid und Chlor über Tierkohle bei 250–350° leitete (s. auch *Compt. rend. Acad. Sciences* 82, 42, 145 [1881]; VINCENT, Jahresber. Chem. Technol. **1881**, 971).

Apparatur, Rentabilitätsberechnungen u. s. w. s. G. W. JONES und V. C. ALLISON, *Journ. Ind. engin. Chem.* **11**, 639 [1919].

Verwendung. Chloroform dient in erster Linie zur Erzeugung von Narkose. Es wird schon seit langem von den Fabriken im Zustande absoluter Reinheit geliefert. Todesfälle, die bei Chloroformnarkose vorkommen, sind nicht auf Verunreinigungen des ursprünglichen Chloroforms zurückzuführen, sondern auf Zer-

setzungsprodukte (Phosgen u. s. w.), die sich bei längerem Stehen des Präparates bilden. (Natürlich kommen auch jetzt noch Todesfälle vor, die nichts mit dem Präparat zu tun haben, sondern in der Konstitution des Patienten begründet sind.) Um die Zersetzung des Chloroforms beim Lagern zu verhindern, gibt man ihm regelmäßig einen Zusatz von 0,6—1% absoluten Alkohols, wodurch es eine Dichte von 1,485—1,489 erhält. Andere Zusätze, wie Schwefel, der gleichfalls gut konserviert, werden kaum gemacht. Solange man noch der Ansicht war, daß die bei der Narkose beobachteten Todesfälle dem Handelsprodukt zur Last zu legen sind, hat man es durch besondere Verfahren möglichst gereinigt oder auch aus reinem Chloral hergestellt. Im Handel waren und sind zum Teil auch noch, ohne daß ein Bedürfnis dafür besteht:

a) Chloroform aus Chloralhydrat, Chloralchloroform. Reines, krystallisiertes Chloralhydrat wird mit verdünnter Alkalilauge gelinde erwärmt. Es dürfen nicht etwa Mutterlaugen von der Chloraldarstellung verwendet werden. Chemisch ist dieses Präparat von gutem Chlorkalkchloroform nicht zu unterscheiden.

b) Chloroform medicinale PICTET, Eischloroform. Durch Abkühlen auf -100^0 mittels flüssiger Luft kann man das Chloroform in farblosen, nadelförmigen Krystallen erhalten, die von nicht krystallisierenden chlorhaltigen Nebenprodukten leicht getrennt werden können.

c) Chloroform ANSCHÜTZ, Salicylidchloroform. Tetrasalicylid $\left(C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\O\end{smallmatrix}\right)_4$ vom *Schmelzp.* 261—262°, dargestellt durch Behandlung von Salicylsäure mit Phosphoroxychlorid, hat die Fähigkeit, mit Chloroform eine schön krystallisierende Verbindung der Formel $(C_6H_4 \cdot O \cdot CO)_4 + 2\,CHCl_3$ einzugehen. Verunreinigungen des Chloroforms bleiben in der Mutterlauge. Erwärmt man dann die Krystalle auf dem Wasserbade, so geben sie absolut reines Chloroform ab. Das zurückbleibende Salicylid kann ohne weitere Reinigung von neuem verwendet werden.

Erwähnt sei ferner, daß man Preßlinge aus Chloralhydrat und wasserfreiem Alkalicarbonat herstellen kann, die bei Zusatz von Wasser Chloroform abspalten (LIEBRECHT, *D. R. P.* 176 063), und daß man Chloroform mittels Peptons in festen Zustand überführen kann (SCHLEICH, *D. R. P.* 220 326). Beide Produkte sind nicht mehr im Handel.

Außer zur Narkose verwendet man Chloroform als Extraktions- und Lösungsmittel für ätherische Öle, Kautschuk, Guttapercha, Fette, Harze, Schwefel, einige Alkaloide u. s. w., jedoch ist die Giftigkeit des Chloroforms diesen Verwendungszwecken hindernd im Wege. Die Kondensation von Chloral mit Aceton liefert Acetonchloroform, $(CH_3)_2C(CCl_3) \cdot OH$, das sich mit Chloral zu Chloralacetonchloroform vereinigt (HOFFMANN-LA ROCHE, *D. R. P.* 151 188). Es sei ferner an die Verwendung des Chloroforms in der REIMER-TIEMANNschen Reaktion erinnert, mittels deren man Phenole in Oxyaldehyde überführt, und an den Nachweis aromatischer Basen mit Chloroform und alkoholischem Kali durch Isonitrilbildung nach A. W. HOFMANN.

Analytisches. Zur Erkennung dient die Isonitrilreaktion. Reinheitsprüfung: Mit Chloroform befeuchtetes Filtrierpapier darf nach dem Verdunsten der Flüssigkeit keinen Geruch zeigen. 5 cm^3 dürfen nach dem Verdunsten auf dem Wasserbade keinen Rückstand hinterlassen. Der wässerige Auszug des Chloroforms darf Lackmuspapier nicht röten und Silbernitratlösung nicht trüben (Salzsäure!). Mit Jodzinkstärkelösung oder Benzidin darf keine Bläuung eintreten (Chlor!). Mit Benzidin darf innerhalb 24^h keine Trübung auftreten (Phosgen!). Untersuchung auf Aldehyde (Chloral), Aceton, Tetrachlorkohlenstoff u. s. w. s. *Lunge-Berl* 3, 1099. Öfters wird dem Narkosechloroform mehr als 1% Alkohol zugesetzt. Um einen unzulässigen Gehalt an Alkohol festzustellen, setzt man zu einer Probe des Chloroforms einige Körnchen reines Permanganat; es darf keinerlei Reaktion eintreten. Ist dagegen das Chloroform mit unzulässigen Mengen Alkohol oder mit anderen oxydierbaren Stoffen versetzt worden, so bemerkt man nach einigem Schütteln an den Stellen, wo die Manganatkörnchen den Boden berührt haben, gelblichbraune Flecke, die an der Gefäßwand haften bleiben. Je höher der Gehalt an Alkohol ist, desto größer und dunkler werden diese Flecke, und bei etwa einem Gehalt von 6% Alkohol werden die Körnchen vollständig reduziert zu Manganit. *Konz.* Schwefelsäure darf sich beim Schütteln mit Chloroform nicht färben.

Quantitative Bestimmung. Man verseift die alkoholische Lösung mit chlorfreier alkoholischer Kalilauge, dampft zur Trockne, übersättigt den Rückstand mit Schwefelsäure, destilliert nach Zusatz von MnO_2 das Chlor ab und bestimmt es in üblicher Weise (O. SASSE, *Pharmaz. Ztg.* 65,

559 [1920]). S. ferner A. SCHLICHT und W. AUSTEN, Ztschr. öffentliche Chem. **26**, 55 [1920]; SAINT-MARTIN, *Compt. rend. Acad. Sciences* **106**, 492 [1888]; DORTMANN, Chemische Analyse organischer Stoffe. **1891**, 202, 401.

Literatur: CH. BASKERVILLE und W. A. HAMOR, *Journ. Ind. engin. Chem.* **4**, 212, 278, 362, 422, 499, 571 [1912]. — F. W. FRERICHS, ebenda **4**, 345, 406 [1912]. *G. Cohn* und *A. Hempel.*

Chlorophyll s. Farbstoffe, pflanzliche.

Chlorosan (CHLOROSAN-A. G. Zofingen), Chlorophyllpräparat nach BÜRGI, Tabletten, die je 0,03 *g* aufgeschlossenes Chlorophyll, 0,005 *g* Eisen und Milchzucker enthalten. Chlorophyll verwandelt sich nach BÜRGI in Blutfarbstoff, daher Verwendung als blutbildendes und belebendes Mittel. *Dohrn.*

Chlorphenole s. Phenol.

Chlorphosphor s. Phosphorverbindungen.

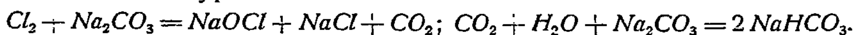
Chlorpikrin s. Kampfstoffe, chemische.

Chlorsäuren. Unter diesem Namen fassen wir die aus Chlor, Sauerstoff und Wasserstoff bestehenden Säuren zusammen. Es sind das die unterchlorige Säure, $HClO$, die chlorige Säure, $HClO_2$, die Chlorsäure, $HClO_3$, und die Perchlorsäure, $HClO_4$. Die Anhydride dieser Säuren sowie sonstige aus Chlor und Sauerstoff bestehende Verbindungen sollen im Anschluß an die Säuren behandelt werden. Das Anhydrid der unterchlorigen Säure ist das Dichlormonoxyd, Chlormonoxyd Cl_2O, die Anhydride der chlorigen Säure und Chlorsäure Cl_2O_3 bzw. Cl_2O_5 sind nicht bekannt. Das Anhydrid der Perchlorsäure ist das Dichlorheptoxyd, Chlorheptoxyd Cl_2O_7. Außerdem existieren noch die Verbindungen ClO_2, Cl_2O_6 und $[ClO_4]x$.

Chlor verbindet sich nicht direkt mit Sauerstoff. Die Vereinigung erfolgt nur durch sog. gekoppelte Reaktionen unter Energieabsorption. Deshalb sind sämtliche Chlor-Sauerstoff-Verbindungen zersetzlich und mehr oder minder explosiv. Von den Säuren sind Chlorsäure und namentlich Perchlorsäure recht beständig. Alle Chlorsäuren sind einbasisch.

Unterchlorige Säure, $HClO = H\text{-}O\text{-}Cl$, bildet sich beim Einleiten von Chlormonoxyd in Wasser sowie beim Stehen von Chlorwasser, wobei nach einiger Zeit Gleichgewicht eintritt: $Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HClO$. Läßt man Chlor auf Wasser einwirken, in dem man gelbes Quecksilberoxyd suspendiert hat, so erhält man eine Lösung von unterchloriger Säure neben unlöslichem, braunem Quecksilberoxychlorid, Hg_2OCl_2, und etwas Sublimat. Von letzterem kann man die abdekantierte Lösung durch Destillation trennen. Zweckmäßiger ist aber die Verwendung von Silbercarbonat oder -oxyd statt des Quecksilberoxyds, weil dann eine völlig reine Lösung der Säure resultiert: $Ag_2CO_3 + 2\,Cl_2 + H_2O = 2\,AgCl + CO_2 + 2\,HClO$. Ferner gewinnt man die Säure bei der Behandlung von Chlorwasser mit viel Wasserstoffperoxyd: $Cl_2 + H_2O_2 = 2\,HClO$.

Zur Darstellung einer Lösung geht man am besten von Alkalicarbonaten oder käuflichem Chlorkalk aus. Leitet man Chlor in eine Alkalicarbonatlösung, so bildet sich zunächst Natriumhypochlorit neben Natriumbicarbonat:



$$Cl_2 + Na_2CO_3 = NaOCl + NaCl + CO_2;\ CO_2 + H_2O + Na_2CO_3 = 2\,NaHCO_3.$$

Bei weiterer Einwirkung von Chlor entsteht sowohl aus dem Hypochlorit wie aus dem Bicarbonat freie unterchlorige Säure:



$$NaOCl + Cl_2 + H_2O = NaCl + 2\,HClO;\ Cl_2 + NaHCO_3 = NaCl + HClO + CO_2.$$

Praktisch bewährt ist folgendes Verfahren: Man übergießt 50 Tl. Natriumbicarbonat mit 600 Tl. Wasser und leitet unter Rühren und Kühlung mit Eis so lange Chlor ein, bis eine Probe beim Erwärmen mit Bariumchlorid keinen Niederschlag von Bariumcarbonat mehr gibt. Grelles Tageslicht ist während der Operation auszuschließen (A. WOHL und H. SCHWEITZER, *B.* **40**, 94 [1907]). Aus Chlorkalk erhält man eine Lösung von unterchloriger Säure, wenn man ihn mit 5%iger

Salpetersäure behandelt, bis etwa die Hälfte des Calciums in Calciumnitrat übergeführt ist (GAY-LUSSAC, *Ann. Chim.* [3] 5, 296 [1842]). Zweckmäßiger ist es, 1 Tl. Chlorkalk mit 2—3 Tl. Borsäure und etwa 30 Tl. Wasser zu destillieren (R. L. TAYLOR und BOSTOCK, *Journ. chem. Soc. London* **101**, 451 [1912]). In großem Maßstabe gewinnt man aber in einfachster Weise brauchbare Lösungen von unterchloriger Säure, wenn man Chlorkalk in wässeriger Suspension mit Kohlensäure behandelt (vgl. MELLOR, *Journ. chem. Soc. London* **81**, 1291 [1902]).

Sehr verdünnte Lösungen von unterchloriger Säure sind farblos, *konz.* Lösungen sehen gelb aus (ST. GOLDSCHMIDT, *B.* 52, 759 [1919]). Der Geruch ist gewöhnlich durchdringend, verschieden von dem des Chlors und Chlordioxyds. In reiner Lösung soll er angenehm ätherisch sein, verschieden von dem des Chlormonoxyds, konzentriert diesem gleich (SOPER, *Journ. chem. Soc. London*, **125**, 2229 [1924]). Die verdünnte Lösung kann durch Destillation konzentriert werden. Konzentriertere Lösungen lassen sich im Dunkeln monatelang fast ohne Zersetzung aufbewahren. Im Licht oder beim Erhitzen tritt aber schneller Zerfall in Chlor, Sauerstoff und Chlorsäure ein. Katalysatoren beschleunigen diese Zersetzung. Unterchlorige Säure wirkt stark oxydierend und bleichend. Sie führt Eisen in Eisenchlorid, Bleihydroxyd in Bleidioxyd, Salzsäure in Chlor, Natriumchlorid in Natriumchlorat über. In saurer Lösung macht sie aus Kaliumjodid 1 *Mol.* Jod frei. Lackmus und Indigolösung werden sofort entfärbt. Sehr charakteristisch für unterchlorige Säure ist, daß sie sich an ungesättigte Kohlenwasserstoffe anlagern kann, wobei Chlorhydrine entstehen. Äthylen liefert z. B. Äthylenchlorhydrin, eine Reaktion, die im großen ausgeführt wird (Bd. **I**, 756).

Die Salze der unterchlorigen Säure besitzen wesentlich größere technische Bedeutung als die freie Säure. Die Alkalisalze bilden den wirksamen Bestandteil der Chlorbleichlaugen (s. d.), die meist elektrolytisch gewonnen werden. Von den Erdalkalisalzen ist das Calciumsalz, der Chlorkalk (s. d.), von überragender Wichtigkeit. Lösungen, welche Alkalihypochlorit enthalten und technische Verwendung finden, sind auch das Eau de Javel (Javelle) und Eau de Labarraque. Zum Desinfizieren dienen die Lösungen von DAKIN und CARREL sowie von DUFRESNE, s. auch Antiformin, Bd. **I**, 518. Alkalihypochlorite können auch in fester Form gewonnen werden (WEGER, *D. R. P.* 338 962, 389 160; OPPÉ, *D. R. P.* 433 521, 436 631; *E. P.* 249 510 [1926]; 258 821 [1926]), ev. durch Wasserglaszusatz haltbar gemacht (MANDELBAUM, *D. R. P.* 330 192). Auch die Magnesiumsalze verdienen Erwähnung (WILDERMANN, *F. P.* 533 327; *Schw. P.* 99516; *E. P.* 183 671 [1921]). Basische Magnesiumsalze stellt MERCK dar (*D. R. P.* 305 419, 349 435, 350 575).

Chlorige Säure, $HClO_2$, d. i. $H\text{-}O\text{-}Cl=O$. Wenn man Chlordioxyd in gasförmiger oder flüssiger Form mit Wasser in Berührung bringt, so erhält man eine Lösung, die sich langsam unter Bildung von chloriger Säure und Chlorsäure zersetzt: $2\,ClO_2 + H_2O = HClO_2 + HClO_3$ (vgl. BRAY, *Ztschr. anorgan. Chem.* **48**, 238 [1906]). Eine reine Lösung gewinnt man durch Zersetzung des Bariumsalzes mit Schwefelsäure. Sie ist äußerst unbeständig und zerfällt schon bei 0° in Chlordioxyd und Chlor. Deshalb ist über das chemische Verhalten der Säure kaum etwas bekannt. Jedenfalls ist sie ein starkes Oxydationsmittel.

Salze der Säure existieren in großer Zahl. Sie entstehen z. B. neben Alkalichlorat bei der Behandlung von Alkalien mit Chlordioxyd. Das Kaliumsalz kann vom Kaliumchlorat durch fraktionierte Krystallisation, Behandeln mit Alkohol u. s. w. getrennt werden (GARZAROLLI-THURNLACK und v. HAYN, *A.* **209**, 207 [1881]; G. LEVI, *Gazz. Chim. Ital.* **45**, II, 165 [1915]). Aus Chlordioxyd erhält man mit Superoxyden chloratfreie Salze: $2\,ClO_2 + Na_2O_2 = 2\,NaClO_2 + O_2$ (REYCHLER, *Bull. Soc. chim. France* [3] **25**, 663 [1901]; LEVI, *Gazz. Chim. Ital.* **52**, II, 56 [1922]). Das Bariumsalz wird analog erhalten (LEVI, *Gazz. Chim. Ital.* **45**, II, 168 [1915]). Es liefert durch doppelte Umsetzung zahlreiche Chlorite. Fast alle Salze explodieren

durch Schlag oder bei höherer Temperatur und wirken oxydierend. Technische Bedeutung kommt ihnen nicht zu.

Chlorsäure, $HClO_3$ d. i. $HO\text{-}Cl(=O)_2$, wurde zuerst von GAY-LUSSAC in freiem Zustande als wässerige Lösung erhalten (*Ann. Chim.* **91**, 108 [1814]), u. zw. durch Zersetzung des Bariumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure. Man filtriert die Lösung zweckmäßig durch Asbest. Aus Kaliumchlorat gewinnt man eine Lösung der Säure, indem man das Kalium durch einen kleinen Überschuß von Silicofluorwasserstoffsäure als K_2SiF_6 bei mäßiger Wärme fällt, aus Natriumchlorat mit Oxalsäure. Die verdünnte Lösung ist farb- und geruchlos; die *konz.* Säure zeigt stechenden Geruch und ist von etwas öliger Konsistenz. Man kann die Lösung im Vakuum bis zum *spez. Gew.* $D^{14,2}$ 1,282 konzentrieren. Sie enthält dann 40,1% $HClO_3$, entsprechend der Formel $HClO_3+7\,H_2O$. Bei weiterem Eindampfen tritt Zersetzung unter Bildung von Chlor und Sauerstoff ein. Bei höherer Temperatur sowie beim Destillieren der Lösung entsteht daneben Perchlorsäure. Doch scheint sich Chlorsäure zum Teil auch unzersetzt verflüchtigen zu lassen. Eisen, Zinn, Wismut und Kupfer lösen sich ohne Wasserstoffentwicklung in Chlorsäurelösung, indem die Säure reduziert wird. Magnesium, Zink und Aluminium entwickeln gleichzeitig Wasserstoff. Mit Salzsäure liefert Chlorsäure bei höherer Temperatur ausschließlich Chlor, während bei niederer Temperatur auch Chlordioxyd entstehen kann. Auf organische Verbindungen wirkt Chlorsäure stark oxydierend. Alkohol und Äther werden zu Essigsäure oxydiert, Äthylen zu Glykol, Allylalkohol zu Glycerin, Fumarsäure zu Traubensäure. Papier entflammt. Anilin liefert ein unbeständiges Chlorat. Bei Gegenwart von freier Mineralsäure oder Katalysatoren erfolgt Oxydation zu Anilinschwarz.

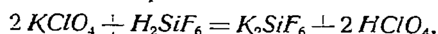
Von den Salzen der Chlorsäure ist das Kaliumsalz weitaus das wichtigste (s. Chlorate und Perchlorate, Bd. **III**, 297).

Überchlorsäure, Perchlorsäure, $HClO_4$ d. i. $HO\text{-}Cl(=O)_3$, wurde zuerst von STADION 1815 (*Ann. Chim.* [2] 8, 413 [1818]) aus Kaliumperchlorat und Schwefelsäure als 10%ige Lösung erhalten. Sie ist die beständigste der Chlorsäuren und die einzige, welche wasserfrei gewonnen werden kann.

Zur Darstellung der wasserfreien Säure destilliert man ein Gemisch von 50 *g* gepulvertem Kaliumperchlorat mit 150–175 *g* 96–79,5%iger Schwefelsäure bei 50–70 *mm* Druck aus dem Ölbade, dessen Temperatur man langsam von 135° bis auf 190° steigert. Der Prozeß ist in $1^1/_2$–2^h beendet und liefert 22–24 *g* rohe wasserfreie Säure, die noch durch etwas Chlordioxyd gelblich gefärbt und mit etwa 1% Schwefelsäure, gelegentlich auch mit ganz wenig Chlorwasserstoff verunreinigt ist. Erneute Destillation bei 50–70 *mm* Druck und 45–60° Wasserbadtemperatur liefert dann 18–21 *g* reine, farblose, wasserfreie Säure (D. VORLÄNDER und V. SCHILLING, *A.* **310**, 369 [1900]). Ähnlich verfahren MICHAEL und CONN (*Amer. Chem. Journ.* **23**, 444 [1900]), die, bei 10–20 *mm* Druck destillierend, eine Ausbeute von 85–90% erzielen (s. auch VAN WYCK, *Ztschr. anorgan. Chem.* **48**, 4 [1906]; VAN EMSTER, ebenda **52**, 270 [1907]). Auch durch Vakuumdestillation einer *konz.* wässerigen Lösung mit *konz.* Schwefelsäure kann wasserfreie Säure gewonnen werden (E. LINDE, *Ztschr. Elektrochem.* **30**, 255 [1924]).

Zur Darstellung ist noch zu bemerken, daß man die Berührung der Säure und ihrer Dämpfe mit organischer Substanz sorgfältig vermeiden muß. Als Material für Stopfen und Verbindungen benutzt man Asbest-Wasserglas oder Schliffe, die mit Phosphorsäure oder Perchlorsäure geschmiert sind. Zwischen Apparat und Pumpe muß ein mit Natronkalk, Ätzkali oder Phosphorpentoxyd gefülltes Rohr geschaltet sein. Die Vorlage soll wegen der bedeutenden Flüchtigkeit der Säure durch eine Kältemischung gekühlt werden.

HÜTTNER empfiehlt zur technischen Darstellung von Perchlorsäure die Zersetzung von Kalium- oder Natriumperchlorat mit Silicofluorwasserstoffsäure,



$$2\,KClO_4 + H_2SiF_6 = K_2SiF_6 + 2\,HClO_4,$$

und Reinigung der Rohsäure durch Vakuumdestillation (*Kali* 7, 168 [1913]; vgl.

CASPARI, *Ztschr. angew. Chem.* **6**, 69 [1893]). Er gibt folgende Vorschrift, nach der man auch in größerem Maßstabe arbeiten kann:

Eine *konz.* Lösung von Natriumperchlorat wird mit Kieselfluorwasserstoff in berechneter Menge verrührt, das sich ausscheidende Kieselfluornatrium durch Filtration vom Niederschlag getrennt und aus der entstandenen rohen Perchlorsäure zunächst die etwa vorhandene Schwefelsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure mittels Bariumchlorids oder Bariumhydroxyds ausgefällt. Nach Filtration wird bis zur Entstehung der Perchlorsäurenebel auf dem Wasserbad eingedampft und die sich beim Erkalten noch ausscheidenden Spuren von Kieselfluorbarium u. s. w. abfiltriert. Die so gereinigte, möglichst *konz.* Säure wird der Destillation aus Glasretorten unterworfen, wobei streng darauf zu achten ist, daß keinerlei brennbare Substanzen mit den Perchlorsäuredämpfen in Berührung kommen, da sonst unfehlbar Entzündung und ev. sogar heftige Explosion eintritt. Die Destillation geht im übrigen glatt bei etwa 150° vonstatten. Während des Destillationsprozesses treten häufig grüngelbe, äußerst erstickend riechende Dämpfe niederer Oxydationsstufen des Chlors auf, die wahrscheinlich durch Reduktion der Perchlorsäure hervorgerufen werden und auf die geringen Verunreinigungen, die die rohe Säure enthält, zurückzuführen sind. Es ist deshalb empfehlenswert, die Destillation unter Vakuum vorzunehmen oder wenigstens die entstehenden Dämpfe mittels Luftpumpe abzusaugen.

Wässerige, mehr oder weniger *konz.* Lösungen der Säure entstehen bei der Destillation von Kaliumperchlorat mit Schwefelsäure im Vakuum (vgl. MATHERS, *Chem.-Ztg.* **37**, 363 [1913]; WILLARD, *Journ. Amer. chem. Soc.* **34**, 1480 [1912]; VÜRTHEIM, *Chem. Weekbl.* **14**, 986 [1917]) oder bei der Destillation von Natriumperchlorat mit Salzsäure (KREIDER, *Ztschr. anorgan. Chem.* **9**, 342 [1895]; MATHERS, *Journ. Amer. chem. Soc.* **32**, 66 [1910]; *Chem.-Ztg.* **34**, 1317 [1910]; T. W. RICHARDS und WILLARD, *Ztschr. anorgan. Chem.* **66**, 244 [1910]; *Journ. Amer. chem. Soc.* **32**, 4 [1910]); Reinigung der rohen mit Silicofluorwasserstoffsäure dargestellten Chlorsäure s. HÜTTNER, *Kali* **7**, 169 [1913]; BERGBAUGESELLSCHAFT TEUTONIA A.-G., *D. R. P.* 262465.

Die reine Chlorsäure ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, die an der Luft stark raucht. Ihr Dampf ist farblos und durchsichtig; an der Luft bildet er durch Wasseranziehung dicke, weiße Nebel. Die Säure wirkt stark ätzend und erzeugt auf der Haut schmerzhafte, erst nach Monaten heilende Wunden. D^{22}_{4} 1,764; *Schmelzp.* −112°; Kp_{39} 56°; Kp_{11} 19°. Bei der Destillation unter Atmosphärendruck tritt Zersetzung und unter Umständen Explosion ein. Auch die reinste Säure färbt sich in einigen Tagen gelb bis braun und zuletzt dunkelrot. Sie mischt sich mit Wasser und ist auch in Chloroform in jedem Verhältnis ohne Zersetzung löslich. Alkoholhaltiges Chloroform scheidet aber ein schweres Öl von höchst explosiven Eigenschaften ab (D. VORLÄNDER und V. SCHILLING, *A.* **310**, 374 [1900]; VORLÄNDER und KAASCHT, *B.* **56**, 1162 [1923]). Mit gut gekühltem Alkohol erhält man Perchlorsäureester; bei gewöhnlicher Temperatur finden gelegentlich Explosionen statt. Mit Äther treten solche stets ein. Ebenso rufen Papier, Holz, Holzkohle u. s. w. Explosionen unter Feuererscheinung hervor. Perchlorsäure ist wohl die stärkste bekannte Säure. Ihre wässerige Lösung stellt eine farblose, schwere, ölige Flüssigkeit dar, der *konz.* Schwefelsäure ähnelnd. Sie rötet Lackmus, ohne es zu bleichen.

Perchlorsäure bildet eine Reihe von Hydraten. Am genauesten erforscht ist das Monohydrat $HClO_4 + H_2O$. Nadeln, sehr hygroskopisch; löst sich unter Zischen und starker Erwärmung in Wasser. *Schmelzp.* 50°; D^{50}_{4} 1,7756. Gibt beim Erhitzen die wasserfreie Säure. Entflammt gleich dieser Holz und Papier, wirkt aber im allgemeinen nicht so energisch auf organische Substanzen ein. Man erhält das Hydrat am besten aus der wasserfreien Säure mit der berechneten Menge Wasser. MATHERS (*Journ. Amer. chem. Soc.* **32**, 66 [1910]) verreibt 20 *g* Natriumperchlorat mit 30—55 cm^3 *konz.* Salzsäure, wäscht das ausgefallene Kochsalz 10mal mit je 1 cm^3 Salzsäure aus und vertreibt aus der Lösung die Salzsäure durch Erhitzen auf 135°.

Von den Salzen der Perchlorsäure ist das Kaliumsalz durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnet (s. Bd. **III**, 304). Es wird aus den Lösungen aller Kaliumsalze durch Perchlorsäure ausgefällt und ist zur Trennung des Kaliums vom Natrium, das ein leichtlösliches Perchlorat bildet, geeignet. Die im Handel befindliche 20%ige Lösung von Perchlorsäure (*D* 1,125) dient vorzugsweise zur Untersuchung und Wertbestimmung der Kalisalze (CASPARI und WENSE, *Ztschr. angew. Chem.* **1891**, 691; **1893**, 68). Reinheitsprüfung der käuflichen Lösung s. HÜTTNER, *Kali* **7**, 169 [1913]; ANONYMUS, *Chim. et Ind.* **9**, 19 [1923]; COLLINS, FARR, ROSIN, SPENCER, WICHERS, *Ind. engin. Chem.* **18**, 637 [1926]. Natriumperchlorat findet sich im Chilesalpeter.

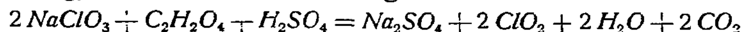
Organische Basen bilden häufig gut krystallisierte Perchlorate, u. zw. nicht nur Amine, sondern auch Verbindungen mit basischem Sauerstoff, Schwefel und Kohlenstoff. Schwerlösliche Perchlorate liefern die quaternären Ammoniumbasen (K. A. HOFMANN, METZLER und HÖBOLD, *B.* **43**, 1080 [1910]) sowie Diazoniumverbindungen (K. A. HOFMANN und ARNOLDI, *B.* **39**, 3146 [1906]).

Chloroxyde.

Chlormonoxyd, Dichlormonoxyd, Anhydrid der unterchlorigen Säure, Cl_2O, d. i. *Cl-O-Cl,* von BALARD 1834 (*Ann. Chim.* [2] 57, 271) entdeckt, bildet sich beim Erhitzen einer wässerigen Lösung von unterchloriger Säure und wird am besten dargestellt durch Überleiten eines langsamen Chlorstromes über gelbes Quecksilberoxyd, das man vorher auf 200–250° erhitzt hatte, um es gröber krystallinisch zu machen. Das Reaktionsrohr wird mit Wasser gekühlt, die Vorlage mit einer Kältemischung umgeben (BILLITER, *Helv. chim. Acta* **1**, 486 [1918]; GOLDSCHMIDT, *B.* **52**, 760 [1919], derselbe und SCHÜSSLER, *B.* **58**, 569 [1925]; BODENSTEIN und G. KISTIAKOWSKI, *Ztschr. physikal. Chem.* **116**, 372 [1925]).

Gelbes Gas von durchdringendem Geruch, der an den des Chlors und Jods erinnert, Atmungsorgane und Augen heftig angreifend. Läßt sich leicht zu einer Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist, verdichten. Die Dichte des Gases ist 3,0072 bei 10,6° und 726,4 *mm* Druck, bezogen auf Luft von gleichem Druck und gleicher Temperatur. Der *Kp* des flüssigen Chlormonoxyds ist 3,8° bei 766 *mm,* 5—5,1° bei 737,9 *mm.* Bei 0° löst Wasser mindestens 200 *Vol.* Gas. Die Lösung zeigt alle Eigenschaften der unterchlorigen Säure. Noch wesentlich leichter wird Chlormonoxyd von Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen. Sowohl gasförmiges wie flüssiges Chlormonoxyd zersetzen sich beim Erhitzen. Schwefel, Selen, Phosphor, Kohle u. s. w. rufen Detonation hervor. Auch Sonnenlicht führt schnelle Zersetzung herbei. Mit Calciumchlorid liefert Chlormonoxyd Chlorkalk und freies Chlor. Mit Schwefelkohlenstoff entsteht in Tetrachlorkohlenstofflösung Thionylchlorid neben Phosgen. Verbindung ist ohne technische Bedeutung.

Chlordioxyd, ClO_2, d. i. $O=Cl=O$, wurde von H. DAVY (*Ann. Chim.* [2] **1**, 78 [1876]) und STADION (GILBERTS *Ann.* 52, 198 [1916]) gleichzeitig im Jahr 1815 durch Einwirkung von *konz.* Schwefelsäure auf Kaliumchlorat erhalten. Rein gewinnt man die Verbindung am zweckmäßigsten, indem man langsam kalte *konz.* Schwefelsäure zu einem mit Eis gekühlten Gemisch von 1 Tl. Kaliumchlorat und 3 Tl. Sand fließen läßt und die sich entwickelnden Gase durch Phosphorpentoxyd in ein Kondensationsgefäß saugt. Die erhaltene Flüssigkeit wird 2mal fraktioniert (BODENSTEIN, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **147**, 235 [1925]). Mit Kohlendioxyd gemischtes Chlordioxyd ist gefahrloser herzustellen, weil die Verdünnung mit Kohlendioxyd die Explosionsgefahr ausschließt. Man erwärmt 40 Tl. Kaliumchlorat, 150 Tl. Oxalsäure und 20 Tl. Wasser unter Ausschluß von direktem Licht auf 60° (BRAY, *Ztschr. physikal. Chem.* **54**, 575 [1906]), oder man übergießt 240 Tl. Kaliumchlorat und 200 Tl. krystallisierte Oxalsäure mit einer abgekühlten Lösung von 120 *Vol.-Tl. konz.* Schwefelsäure und 400 Tl. Wasser und erhitzt, direktes Licht fernhaltend. Nach Verbrauch des Kaliumchlorats wiederholt man die Entwicklung mit weiteren 240 Tl. Chlorat (E. SCHMIDT, GEISLER, ARNDT, IHLOW, *B.* **56**, 25 [1923]; vgl. SCHMIDT und GRAUMANN, *B.* **54**, 1861 [1921]). Die Oxalsäure kann bei diesem Verfahren durch Ameisensäure, Kohlehydrate und andere Reduktionsmittel ersetzt werden. Außerdem ist es zweckmäßig, die nach der Gleichung



$$2\,NaClO_3 + C_2H_2O_4 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,ClO_2 + 2\,H_2O + 2\,CO_2$$

berechneten Mengen der Bestandteile zu verwenden (KÖLN-ROTTWEIL-AKT.-GES., *D. R. P.* 378 289; *F. P.* 558 769; vgl. auch R. HAMBURGER und KAESS, *D. R. P.* 403 376). Bei der Zusammenstellung der Apparatur sind Fett, Kautschuk, Kork u. s. w. zu vermeiden. Hähne schmiert man mit Vaselin, *konz.* Schwefelsäure oder Phosphor-

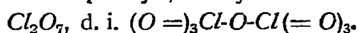
säure. Als Sperrflüssigkeit dient entweder *konz.* Schwefelsäure oder Quecksilber, das durch eine Schicht Schwefelsäure vor dem Angriff des Gases geschützt ist. Wässerige Lösungen des Gases gewinnt man durch Einleiten des mit Kohlendioxyd verdünnten Chlordioxyds in eisgekühltes Wasser. Das Kohlendioxyd stört hierbei nicht, da es 20mal weniger in Wasser löslich ist als Chlordioxyd (ÖCHSLI, *Ztschr. Elektrochem.* **9**, 822 [1903]; s. auch *B.* **54**, 575, 584 [1921]; **56**, 25 [1923]).

Chlordioxyd ist ein gelbes Gas von erstickendem Geruch, der ganz verschieden von dem des Chlors ist. *D* bei 10,7° und 718,05 *mm* 2,3894, bezogen auf Luft. Läßt sich leicht zu einer roten Flüssigkeit, Kp_{760} 11°, verdichten. Erstarrt bei tiefer Temperatur zu orangegelben, mäßig harten, spröden Krystallen, die bei −59° schmelzen. Wasser löst bei 4° 20 *Vol.* Chlordioxyd, das durch Erwärmen unzersetzt aus der Lösung ausgetrieben werden kann. Es läßt sich auch leicht ein gelbes, blättrig-krystallinisches Hydrat, $ClO_2 + \text{etwa}\, 8\, H_2O$, erhalten, das ev. zur Reindarstellung des Gases dienen kann (BRAY, *Ztschr. physikal. Chem.* **54**, 575, 584, 587 [1906]). Chlordioxyd wird leicht von Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff und Essigsäure aufgenommen. Das Gas explodiert bei gelindem Erwärmen, bei Berührung mit Kork, Kautschuk, Phosphor, Schwefel u. s. w., die Flüssigkeit auch schon durch unbedeutende mechanische Einflüsse. Auch durch Licht wird Chlordioxyd zersetzt. Die wässerige Lösung liefert bei Belichtung Chlorsäure, während sie im Dunkeln lange Zeit ohne wesentliche Zersetzung haltbar ist. Starkes Oxydations- und Bleichmittel, zerstört viele Pflanzenfarbstoffe (Lackmus) und andere gefärbte organische Substanzen. Hierauf beruht seine technische Verwendung. Die wässerige Lösung ist als Sporal im Handel, die essigsaure als Diaphanol. Man bleicht Pflanzenfasern und Papier mit Chlordioxyd (HAMBURGER und KAESS, *E. P.* 209 073), entfärbt Lösungen von Melasse, Zuckersäften, Getreidewürzen, technische Milchsäure, Glycerin, Leim u. s. w., wobei diese Stoffe selbst unversehrt bleiben (HAMBURGER und KAESS, *D. R. P.* 403 376). Ferner dient Chlordioxyd zur Schädlingsbekämpfung (KÖLN-ROTTWEIL-A.-G., *D. R. P.* 405 919). Eine bei 0° gesättigte Lösung in 50%iger Essigsäure enthält 17,5 *g* Chlordioxyd in 1 *l* und ist lagerbeständig (A. SCHMIDT und DUYSEN, *B.* **54**, 3242 [1921]). Reindarstellung pflanzlicher Skelettsubstanzen mit Chlordioxyd, das die Inkrusten entfernt (s. E. SCHMIDT und Mitarbeiter, *B.* **54**, 1860 [1921]; **57**, 1834 [1924]; **58**, 1394 [1925]; *D. R. P.* 400 224; *F. P.* 550 213; E. HEUSER und Mitarbeiter, Cellulose-Chemie **1923**, 101; *B.* **59**, 598 [1926]).

Zur Analyse setzt man zu einer 0,1−0,2 n-Lösung von Kaliumjodid die zu untersuchende Lösung und darauf Schwefelsäure. Das nach der Gleichung $ClO_2 + 5J' + 4H^{\cdot} = 5J + Cl' + 2H_2O$ ausgeschiedene Jod wird mit Natriumthiosulfat titriert (BRAY, *Ztschr. physikal. Chem.* **54**, 574, 723 [1906]; s. auch E. SCHMIDT und GRAUMANN, *B.* **54**, 1862 [1921]; ÖCHSLI, *Ztschr. Elektrochem.* **9**, 823 [1903]).

Chlorhexoxyd, Dichlorhexoxyd, Cl_2O_6, d. i. $(O=)_2Cl\text{-}O\text{-}Cl(=O)_3$. Entsteht durch Belichtung von Chlordioxyd bei 8−9° mit einer unter Wasser angeordneten, gasgefüllten 500-Watt-lampe oder bei Belichtung einer Mischung von O_3 und Cl_2 mit Sonnenlicht als rotbraune, fast schwarze Flüssigkeit. *D* 1,65 bei Zimmertemperatur. Erstarrt zu orangegelben, bei −1° schmelzenden Krystallen, raucht an der Luft, zersetzt sich ziemlich leicht über Chlorheptoxyd, Chlormonoxyd und Chlordioxyd in Chlor und Sauerstoff, explodiert leicht, namentlich bei Berührung mit organischen Substanzen (BODENSTEIN, HARTECK, PADELS, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **147**, 233 [1925]). Ohne technisches Interesse.

Chlorheptoxyd, Dichlorheptoxyd, Anhydrid der Überchlorsäure,



Cl_2O_7, d. i. $(O=)_3Cl\text{-}O\text{-}Cl(=O)_3$.

Man erwärmt ein Gemisch von 3 Tl. Kaliumperchlorat und 5 Tl. Chlorsulfonsäure im Vakuum, langsam die Temperatur auf 70−75° steigernd, und trennt dann durch Vakuumdestillation von nebenbei entstandenem Chlordioxyd und $S_2O_5Cl_2$. Ausbeute 50%, Reinheit 98−99%ig (F. MEYER und KESSLER, *B.* 54, 567 [1921]). Farbloses, sehr flüchtiges Öl. Schon bei −20° in starkem Vakuum verdunstend. *Kp* 83°. Beständiger als die anderen Chloroxyde, explodiert es zwar heftig bei Berührung mit einer Flamme oder durch Schlag, verdampft aber ruhig auf Papier, Holz und ähnlichen Stoffen (A. MICHAEL und CONN, *Amer. Chem. Journ.* **23**, 446 [1900]). Geht mit Wasser langsam in Perchlorsäure über.

Chlortetroxyd, $[ClO_4]_x$, ist nur in Lösung bekannt und entsteht bei der Einwirkung von Jod auf Silberperchlorat in wasserfreiem Äther. Farblos, nicht mit Ätherdampf flüchtig,

gibt mit Wasser Perchlorsäure, als Zwischenprodukt wahrscheinlich $HClO_5$, wenig untersucht (GOMBERG, *Journ. Amer. chem. Soc.* **45**, 409 [1923]).

Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, bearbeitet von R. J. MEYER 8. Aufl. Syst. No. 6; Chlor. Berlin 1927. *G. Cohn.*

Chlorschwefel s. Schwefelchloride.

Chlorsulfonsäure s. Schwefelsäure; bezüglich der Herstellung vgl. Bd. **II**, 247.

Chlortoluole s. Toluolabkömmlinge.

Chlorwasserstoff s. Salzsäure.

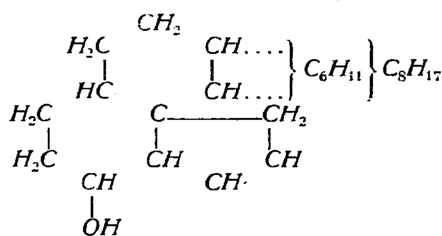
Chlorylen (*Schering-Kahlbaum*) ist Trichloräthylen, $CCl_2 = CHCl$, s. d. Bd. **I**, 159. Anwendung als Antineuralgicum, speziell bei Trigeminusneuralgie, 20 bis 30 Tropfen, auf Watte geträufelt, einatmen (nicht auf die Nasenschleimhaut bringen), innerlich Pillen zu 0,25 *g*. *Dohrn.*

Cholaktol (CHEM. FABRIK DR. J. DEIGLMAYR, München), Tabletten mit 0,0125 *g* Pfefferminzöl, wird als galletreibendes Mittel verwendet. *Dohrn.*

Choleflavin (*I. G.*), physiologisch ausgewertete Kombination von Trypaflavin, Papaverinchlorhydrat, Podophyllin und Pfefferminzöl. Wegen der antineuralgischen, krampflösenden, galletreibenden und antiseptischen Wirkung Anwendung bei Gallensteinleiden und infektiösen Darmerkrankungen. Darreichung in Pillen. *Dohrn.*

Choleratropfen sind Gemische verschiedenartiger Zusammensetzung, denen aber stets gemeinsam ist ein Gehalt an meist ätherischer Baldriantinktur, Opiumtinktur und aromatischen Stoffen. Die Tinctura anticholerica des Erg.-Bd. zum *D. A. B. 5* hat folgende Zusammensetzung: 10 Tl. Opiumtinktur, 8 Tl. Cascarilltinktur, 20 Tl. Ratanhiatinktur, 30 Tl. aromatische Tinktur, 30 Tl. ätherische Baldriantinktur und 2 Tl. Pfefferminztinktur. Weitere Vorschriften s. THOMS, Handbuch der Pharmazie, Bd. **6**, 484. *Zernik.*

Cholesterin, $C_{27}H_{46}O$, entdeckt von POULLETIER DE LA SAGE (vgl. FOURCROY, *Ann. Chim.* **3**, 242 [1789]) im Jahre 1770, verdankt als Bestandteil der Galle seinen Namen den Worten χολή (Galle) und στερεα (fest). Seine Konstitution wurde von MAUTHNER, SUIDA, DIELS, ABDERHALDEN, namentlich aber in ausgedehnten und zahlreichen Arbeiten von A. WINDAUS aufgeklärt und findet in der angegebenen Formel den z. Z. besten Ausdruck.



Die wichtigsten Eigenschaften der Verbindung wurden schon von CHEVREUL (*Ann. Chim.* **95**, 1 [1815]) und BERTHELOT (*Ann. Chim.* [3] **56**, 53 [1859]) festgestellt. Cholesterin krystallisiert aus Alkohol mit 1 H_2O in perlmutterglänzenden, sich fettig anfühlenden Blättchen. In Wasser ist es unlöslich. *Schmelzp.* 148°; *Kp* etwa 360°; $[\alpha]_D$ − 37,8° (in Chloroform, p = 5). *D* 1,067. Cholesterin bildet, da es eine Doppelbindung enthält, ein Dibromid (*Schmelzp.* 125°). Ersetzt man die Hydroxylgruppe durch Chlor, so gelangt man zu einer Verbindung $C_{27}H_{45}Cl$ (*Schmelzp.* 96°). Die Hydroxylgruppe läßt sich ferner durch Darstellung von Estern nachweisen, an denen man außer merkwürdigen schönen Farbenerscheinungen, die sie beim Erstarren ihrer Schmelze zeigen, den krystallinisch-flüssigen Zustand beobachten kann. Die Hydrierung des Cholesterins liefert 4 stereoisomere Alkohole der Formel $C_{27}H_{48}O$, von denen einer in Koprosterin, das Sterin der Faeces, übergeführt werden kann. Eben dieses entsteht aus Cholesterin im Darm durch die Reduktionstätigkeit von Bakterien. Mit den Gallensäuren ist Cholesterin verwandt (A. WINDAUS, *Ztschr. angew. Chem.* **36**, 309 [1923]).

Cholesterin ist teils frei, teils verestert in einer Menge von 0,2–1% in allen tierischen Fetten, namentlich aus Ei und Leber stammenden, anzutreffen, so daß es geradezu für den tierischen Ursprung eines Fettes charakteristisch ist. In größerer Menge findet es sich im Gehirn, im Rückenmark und in den Nebennieren. Die meisten Gallensteine des Menschen bestehen der Hauptsache nach aus Cholesterin. Das Wollfett enthält außer Cholesterin und anderen hochmolekularen Alkoholen auch erhebliche Mengen von Cholesterinestern (der Palmitinsäure, Cerotinsäure, Myristinsäure, Carnaubasäure u. s. w.). Anscheinend dient das Cholesterin im Organismus als Gerüstsubstanz der nervösen Gewebselemente (ST. MINOVICI, *Chem. News* **129**, 171, 187 [1924]).

Es sei darauf hingewiesen, daß die optische Aktivität des Erdöls (s. d.) höchstwahrscheinlich auf ein Zersetzungsprodukt des Cholesterins zurückzuführen ist.

Zur Darstellung des Cholesterins kocht man menschliche Gallensteine, die mehr als 90% der Verbindung enthalten, mit Wasser aus und krystallisiert den Rückstand aus Alkohol um. Ein gutes Ausgangsmaterial ist auch Walrat (Gehalt 1–1,2%) (SHEPHERD CHEMICAL CO., *A. P.* 1 548 216 [1924]). Darstellung aus Fetten: A. RÖMER, *Ztschr. Unters. Nahrungs-Genußmittel* **1898**, 38; E. SALKOWSKI, *Ztschr. physiol. Chem.* **57**, 515 [1908]). Das käufliche Cholesterin enthält, wie WINDAUS fand, etwa 0,01% Provitamin (Ergosterin).

Cholesterin wirkt entgiftend, indem es die roten Blutkörperchen vor Hämolyse durch gewisse Toxine schützt (A. WINDAUS, *B.* **42**, 238 [1909]). Man wendet es gegen Hämoglobinurie und Anämie an. Wässerige Emulsionen von Cholesterin-Lecithin stellt *Merck* her (*D. R. P.* 330 673, 373 303, 424 748, 426 743), Lösungen in Phenylacetylen die *Ciba* (*D. R. P.* 420 649), cholesterinhaltige Jodsalben J. P. SHEPHERD (*A. P.* 1 383 493), Cholesterin-Quecksilbersalze derselbe (*A. P.* 1 384 863).

Der Nachweis des Cholesterins in Fetten u. s. w. geschieht durch Isolierung der Substanz und ihre mikroskopische Untersuchung, ferner durch ihre charakteristischen Farbreaktionen. Schüttelt man die Chloroformlösung mit dem gleichen *Vol.* Schwefelsäure (*D* 1,76), so färbt sich das Chloroform erst blutrot, dann kirschrot, dann purpurn, während die Schwefelsäure moosgrüne Fluorescenz annimmt (Reaktion von SALKOWSKI). Versetzt man die Chloroformlösung erst mit etwas Essigsäureanhydrid, dann vorsichtig mit *konz.* Schwefelsäure, so entsteht eine rosarote Färbung, die durch Blau in Grün übergeht (LIEBERMANN-BURCHARD). Mit Schwefelsäure und etwas Jod erhält man sukzessive eine violette, blaue, grüne und schließlich rote Färbung. Weiter benutzt man zum Nachweis die Ester (Acetat, Propionat, Benzoat). Zur quantitativen Bestimmung dient eine Doppelverbindung mit Digitonin, die eine in Alkohol und Äther unlösliche Fällung darstellt (A. WINDAUS, *B.* **42**, 244 [1909]; *Ztschr. physiol. Chem.* **65**, 110 [1910]).

Literatur: A. WINDAUS, Abbau- und Aufbauversuche im Gebiete der Sterine in ABDERHALDENs Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, H. 6, Berlin-Wien 1925, Urban & Schwarzenberg. – S. FRÄNKEL, Allgemeine Methoden zum Nachweis, zur Darstellung und zur Bestimmung der Lipoide, ebenda. *G. Cohn.*

Choleval (*Merck*), Silberpräparat mit gallensaurem Natrium als Schutzkolloid. Hergestellt nach *D. R. P.* 240 393. Braunschwarzes Pulver in glänzenden Schuppen, leicht löslich in Wasser. Anwendung bei akuter und chronischer Gonorrhöe, reizlos, in $^1/_2$–1%iger Lösung, auch als Stäbchen. *Dohrn.*

Cholin, früher auch Amanitin, Bilineurin, Sinkalin, Fagin genannt, ist Trimethyl-[β-oxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd, $(CH_3)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. Der Name kommt von χολή, Galle, her und wurde der Verbindung von STRECKER (*A.* **123**, 353 [1862]) gegeben, der sie zuerst in der Galle von Schweinen und Rindern nachgewiesen und eingehend untersucht hat.

Cholin bildet eine sehr zerfließliche, krystallinische Masse von stark alkalischer Reaktion, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, begierig Kohlensäure aus der Luft anziehend. Beim Eindampfen der wässerigen Lösung zersetzt es sich unter Bildung von Trimethylamin und Glykol. Es kann leicht in Neurin, $(CH_3)_3N(OH) \cdot CH : CH_2$, übergeführt und umgekehrt auch aus diesem erhalten werden. Bei gemäßigter Oxydation geht Cholin in Betain (s. d., Bd. **II**, 301) über. Das salzsaure Cholin stellt sehr zerfließliche Nadeln dar. Cholin wirkt bei intravenöser Verabreichung blutdrucksenkend.

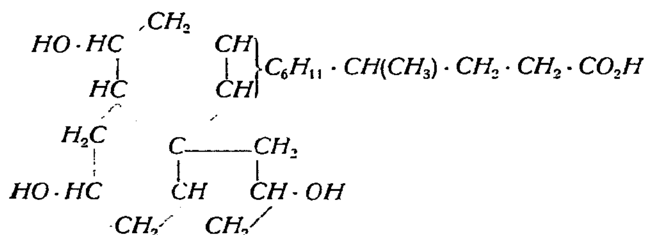
Cholin ist weitverbreitet in der Natur. Es findet sich im Fliegenschwamm, in Malz- und Weizenkeimen, in der Weintraube, im Cognac, in vielen fetthaltigen Samen und Früchten (Baumwoll- und Wickensamen, in den Arekanüssen, in dem Samen des schwarzen Pfeffers, der den Cholinester der Sinapinsäure [Sinapin] enthält, u. s. w.). Besonders wichtig ist es als Bestandteil der Lecithine, in denen es mit Phosphorsäure und höheren Fettsäuren (Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure) an Glycerin gebunden ist. Durch Zerfall von Lecithinen bildet sich Cholin im lebenden Organismus. Es entsteht ferner durch Zersetzungsvorgänge bei der Selbstverdauung von Pankreas, von Hefe-Eiweiß, beim Reifen des Käses u. s. w.

Zur Darstellung hydrolysiert man lecithinhaltige Naturprodukte mit verdünnter Schwefelsäure oder Barytwasser. Gewöhnlich stellt man Cholin aus Ochsenhirn oder Eidotter her (F. W. SCHMIDT, *Ztschr. physiol. Chem.* **53**, 428 [1907]; vgl. DIAKONOW, *Jahrber. Chem.* **1867**, 776; **1868**, 730). Bequemer ist aber die synthetische Darstellung durch Vereinigung von Trimethylamin mit Äthylenoxyd in wässeriger Lösung (WURTZ, *A. Spl.* **6**, 201 [1868]). Das salzsaure Salz erhält man aus Äthylenchlorhydrin und Trimethylamin (WURTZ, *A. Spl.* **6**, 116 [1868]). Aus Äthylenbromid und Trimethylamin entsteht das Additionsprodukt $(CH_3)_3N(Br)\cdot CH_2\cdot CH_2Br$, das mit wässeriger Silbernitratlösung in Cholinnitrat, durch Erhitzen mit Wasser auf 160° in bromwasserstoffsaures Cholin übergeht (E. SCHMIDT und BODE, *Arch. Pharmaz.* **229**, 469 [1891]; *A.* **267**, 268, 300 [1892]; NOTHNAGEL, *Arch. Pharmaz.* **232**, 662 [1894]; KRÜGER und BERGELL, *B.* **36**, 2901 [1903]; E. SCHMIDT, *A.* **337**, 51 [1904]).

Enzytol (VEREINIGTE CHEMISCHE WERKE, Charlottenburg) ist eine Verbindung von Cholin mit Borsäure, welche in wässeriger Lösung intravenös verabreicht wird, um Krebs und Tuberkulose zu bekämpfen. Ferner ist Cholin als peristaltikanregendes Mittel empfohlen worden.

G. Cohn.

Cholsäure, $C_{24}H_{40}O_5$, enthält dasselbe Ringsystem wie Cholesterin und dürfte ungefähr der nebenstehenden Formel entsprechen. Ihre Konstitution ist in zahlreichen Arbeiten von BORSCHE, WIELAND u. a. aufgeklärt worden. Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol in tetraedrischen Krystallen, die 1 *Mol.* Alkohol enthalten, das sie bei 110—115° abgeben, aus Wasser in Tafeln mit 1 H_2O. Wasserfreie Cholsäure schmilzt bei 197°. Sie löst sich in 750 Tl. kochendem und 4000 Tl. kaltem Wasser, reichlich in heißem Alkohol, leicht in Eisessig. Sie dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts. Ihr Geschmack ist bitter und süßlich. Versetzt man ihre Lösung in *konz.* Schwefelsäure mit 10%iger Zuckerlösung, so erhält man eine violettrote Färbung (PETTENKOFERsche Reaktion). Mit Jod gibt Cholsäure eine charakteristische, der Jodstärke ähnliche Verbindung (F. MYLIUS, *B.* **20**, 683 [1887]; **28**, 385 [1895]; F. W. KÜSTER, *Ztschr. physiol. Chem.* **16**. 156 [1895]).



Cholsäure bildet in Form von Glykocholsäure und Taurocholsäure den wesentlichen Bestandteil der Rinder- und Menschengalle. Sie entsteht durch Spaltung mit Säuren oder Alkalien aus Glykocholsäure neben Glykokoll, aus Taurocholsäure neben Taurin (STRECKER, *A.* **67**, 1 [1848]).

Zur Darstellung versetzt man eine 5%ige Lösung von schleimfreier Rindergalle mit $^1/_4$ *Vol.* 30%iger Natronlauge, kocht die Lösung 30ʰ lang, neutralisiert nach dem Erkalten die Hauptmenge des Alkalis, filtriert und fällt durch Salzsäure die Cholsäure aus. Zur Reinigung löst man die Säure mit Hilfe von Ammoniak in Wasser, fällt beigemengte Säuren (Desoxycholsäure, Choleinsäure u. a. m.) mit Bariumchlorid, filtriert und fällt die Cholsäure aus der Lösung mit Salzsäure aus. Sie wird schließlich aus Alkohol umkrystallisiert. Zur Reinigung kann auch das in

Alkohol schwer lösliche Natriumsalz dienen. WIELAND (*D. R. P.* 321 699) erhält Cholsäure, indem er die verseifte Galle mit Petroläther überschichtet und dann langsam ansäuert.

Cholsäure wirkt gallentreibend und auf den Uterus kontrahierend. Sie wird vielfach als Träger therapeutisch wirksamer Metalle sowie organischer Verbindungen benutzt. Wismutsalz: E. WÖRNER, *D. R. P.* 191 385; Quecksilbersalze: *Riedel, D. R. P.* 171 485, 224 980, 225 711, 231 396 (s. auch Mergal); Strontiumsalz: *Knoll, D. R. P.* 254 530 (s. auch Agobilin, Bd. **I**, 182); Cobaltsalz: *Knoll, D. R. P.* 284 762; Kupfersalz: *Knoll, D. R. P.* 273 317; Kotarninsalz: HOFFMANN-LA ROCHE, *D. R. P.* 206 696, 208 923; Kotarninsuperoxydsalz: M. FREUND, *D. R. P.* 232 003; Alkylhexamethylentetrammoniumsalze: *Riedel, D. R. P.* 324 203 (gegen Gallensteinleiden); Verbindung mit Formaldehyd: *Bayer, D. R. P.* 338 486 (gallentreibend); krystallisierte Verbindungen mit Estern (Milchsäureäthylester, Valeriansäurebornylester): C. H. BOEHRINGER SOHN, *D. R. P.* 376 470; Cholsäurebenzylester (gallentreibend, schmerzlindernd); GEHE & CO. und H. RUNNE, *D. R. P.* 375 370, 381 350; krystallisierte Verbindung von Natriumcholat mit Lecithin u. s. w.: C. H. BOEHRINGER SOHN, *D. R. P.* 399 148, 432 377; *A. P.* 1 586 185; Verbindung von cholsaurem Wismut mit Lecithin: A. G. BAD HOMBURG und A. LIEBRECHT, *D. R. P.* 426 223; Verbindungen, erhalten mit Ameisensäure sowie Ameisenessigsäureanhydrid (gallentreibend und gallendesinfizierend): *Bayer D. R. P.* 285 828, 288 087; Acetylsalicylsäurederivat der Cholsäure (gallentreibend, antineuralgisch): *Riedel, D. R. P.* 313 413; Verbindung von Natriumcholat mit Atophan: *Schering, D. R. P.* 433 646.

Die aus Cholsäure durch Wasserabspaltung erhältliche Apocholsäure (*Riedel, D. R. P.* 334 553; Fr. BOEDECKER, *B.* **53**, 1152 [1920]) liefert Additionsprodukte mit Strychnin, Campher (*Riedel, D. R. P.* 338 736; s. Camphochol), Crotonöl (*Riedel* und FR. BOEDECKER, *D. R. P.* 394 796) und zahlreichen anderen Substanzen.

Durch Zusatz von cholsauren Salzen zu der Gebrauchslösung kann man Gegenstände und Stoffe leicht benetzbar machen (für Aquarellfarben, Bronzefarben, Tinten, Verspiegelung von Glasflächen): C. H. BOEHRINGER SOHN, *D. R. P.* 318 217. Natriumcholat (Curacit, *Boehringer*) wird Seifen zugesetzt (vgl. F. H. ZSCHACKE, *Ztschr. Dtsch. Öl- und Fettind.* **43**, 321, 339 [1923]).

Literatur: O. HAMMARSTEN, Darstellung der Gallensäuren. — W. BORSCHE, Abbau- und Aufbaustudien auf dem Gebiete der Gallensäuren, in ABDERHALDENs Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abt. I, Tl. 6, Berlin-Wien 1925, Urban & Schwarzenberg. *G. Cohn.*

Chrom, *Cr,* Atomgewicht 52, wurde von VAUQUELIN 1797 (*Ann. Chim.* [1] **25**, 21, 194 [1798]; **70**, 70 [1809]) im sibirischen Rotbleierz (rotem Bleispat) entdeckt, der erst 1766 bekanntgeworden und von J. G. LEHMANN beschrieben worden war. Den Namen erhielt es von VAUQUELIN nach dem griechischen χρῶμα, Farbe, weil sich seine Verbindungen durch große Farbenpracht auszeichnen. Derselbe Autor wies es 1798 im Smaragd und Beryll, TASSAERT 1799 im Chromeisenstein und V. ROSE JUN. ein Jahr später im Serpentin nach. TASSAERT hielt den Chromeisenstein fälschlich für ein Eisenchromat. Erst LAUGIER zeigte 1805, daß er das Metall als Oxyd enthält. BUNSEN erhielt 1854 das reine Metall durch Elektrolyse einer Chromchlorürlösung. MOISSAN bewies 1893, daß man Chromoxyd durch Kohle in der Hitze des elektrischen Ofens reduzieren kann. Frei von Kohlenstoff und in größerer Menge geschmolzen wurde Chrom erst 1898 von H. GOLDSCHMIDT durch Reduktion von Chromoxyd mit Aluminium erhalten.

Chrom ist ein sprödes, stark glänzendes Metall, an frischen Spaltflächen silberweiß, amorph ein hellgraues, schimmerndes Pulver. Es krystallisiert regulär und ist paramagnetisch. Gleich den Edelmetallen hält es sich unbegrenzt lange an der Luft. Der wahrscheinlichste Wert des *Schmelzp.* ist 1550°, nach neuerer Angabe 1580°. *Kp* 2200°. Die Dichte des nach MOISSAN gewonnenen Metalls ist 6,92, des

aluminogenetisch erhaltenen 7,085. Kohlenstofffreies Metall ritzt Quarz nicht, Glas nur schwer; es läßt sich feilen und polieren. Chrom mit 1,5–3% Kohlenstoff kann aber nur mit dem Diamanten bearbeitet werden und hat also nach der MOHSschen Skala die Härte 9. Geschmolzenes Chrom löst Kohlenstoff auf und scheidet ihn beim Erstarren als Graphit zum größten Teile wieder ab (*Aschermann, D. R. P.* 93744, 94405).

Kompaktes Chrom ist äußerst widerstandsfähig. Es oxydiert sich weder an feuchter noch an trockener Luft und selbst bei ziemlich starker Erhitzung nur in geringem Grade. Erst im Sauerstoffgebläse verbrennt es unter Funkensprühen zu Chromoxyd. Noch schwerer verbrennlich ist es, wenn es kohlenstoffhaltig ist. Bei 700° geht das Metall im Schwefeldampf in Sulfid über, bei 1200° im Schwefelwasserstoffstrom. Mit Stickstoff, Kohlenstoff, Silicium und Bor vereinigt es sich bei erhöhter Temperatur unmittelbar. Im Chlorwasserstoffstrom gibt es bei Rotglut Chromochlorid. Wässerige Salzsäure löst das Metall langsam in der Kälte, schnell in der Wärme, u. zw. umso schwerer, je reiner es ist. Ähnlich verhält es sich gegen Schwefelsäure, während es der Salpetersäure und dem Königswasser sogar beim Erhitzen widersteht. Geschmolzenes Kaliumchlorat und Kaliumnitrat greifen bei Dunkelrotglut heftig an; wasserfreies Kaliumhydroxyd oxydiert das Chrom bei 660° bei Ausschluß von Luft langsam zu Chromat, schneller bei Anwesenheit von Luft.

Elektrolytisch abgeschiedenes Chrom hat die Neigung, von seiner Unterlage abzublättern. In dünner Schicht ähnelt es dem Silber, in dicker dem Stahl. Es enthält häufig so viel Wasserstoff, daß man es an einem Bunsenbrenner entzünden kann, so daß es von einer schwach leuchtenden Wasserstoffflamme umgeben ist (H. GRUBER, *Ztschr. Elektrochem.* **30**, 396 [1924]).

Ferner gibt es noch pyrophorisches Chrom, aus seinem Amalgam erhalten (FÉRÉE, *Compt. rend. Acad. Sciences* **121**, 822 [1895]), das sich durch große Reaktionsfähigkeit auszeichnet. Auch kann man es in schwammiger Form erhalten (BINET DE JASSONNEIX, *Compt. rend. Acad. Sciences* **144**, 915 [1907]).

Gleich dem Eisen zeigt Chrom in hohem Grade die Erscheinung der Passivität (HITTORF, *Ztschr. physikal. Chem.* **25**, 729 [1898]; **30**, 481 [1899]; **34**, 385 [1909]). Es nimmt in der Spannungsreihe keinen bestimmten Platz ein, hat also keinen bestimmten Lösungsdruck. In seinem gewöhnlichen, aktiven Zustande verhält es sich wie Zink, im passiven Zustande wie ein Edelmetall, etwa Platin. Zwischen diesen beiden extremen Zuständen gibt es alle Zwischenstufen. Passivierung tritt ein bei Behandlung mit Oxydationsmitteln, wie Chlor, Brom, *konz.* Salpetersäure, Chromsäure, Chlorsäure, Permanganat, Eisenchlorid u. s. w., u. zw. umso schneller, je konzentrierter die Lösungen sind. *Konz.* Chromsäurelösung wirkt besonders intensiv. Auch der elektrische Strom passiviert das Chrom, wenn es als Anode funktioniert. Die hierzu nötige Stromstärke hängt von der Natur, Konzentration und Temperatur des Elektrolyten ab. Das passive Chrom verhält sich, wie gesagt, elektromotorisch wie Platin, edler als Silber und Quecksilber. Es löst sich in keiner Säure, ist indifferent gegen kochende Lösungen der Salze des Eisens, Cadmiums, Nickels, Kupfers, Silbers und Quecksilbers. Bei anodischer Polarisation löst es sich meist zu Chromsäure. Aktivierung des Chroms erfolgt durch Behandlung mit starken Säuren, wie Salzsäure, Brom- und Jodwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Chromsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure. Je verdünnter die Säure ist, umso höher muß ihre Temperatur sein. Dabei tritt unter Wasserstoffentwicklung Lösung zu Chromosalz ein. Aktivierend wirken in der Hitze auch Lösungen von Alkali-(Erdalkali-)chloriden. In allen Fällen schreitet die Aktivierung mit dem Steigen der Temperatur stetig fort. Besonders stark wirken auch geschmolzene Metallhalogenide. Ein hinreichend starker Strom aktiviert das Chrom, wenn es als Kathode funktioniert. Sogar sonst indifferente Säuren, wie Ameisensäure, Phosphorsäure, Citronensäure, vermögen dann das Metall als Chromosalz in Lösung zu bringen. Die erforderliche Stromdichte ist umso größer, je verdünnter die Lösung und je tiefer ihre Temperatur ist. Das aktive Chrom steht im elektromotorischen Verhalten zwischen Zink und Cadmium. Gegen Wasser indifferent, löst es sich in starken Säuren ohne weiteres zu Chromosalz, in schwachen nur als Kathode eines Stromes, wie oben gesagt. Es reduziert geschmolzene Cadmiumhalogenide, die Chloride von Kupfer, Silber und Blei sowie heiße Lösungen der Chloride des Kupfers, Goldes, Palladiums und Platins.

Aktivität und Passivität des Chroms sind Grenzzustände. Sie verlieren sich allmählich, sobald die Erzeugungsbedingungen aufhören, und es tritt ein mittlerer Zustand ein, der des gewöhnlichen Chroms. Die Umwandlungsgeschwindigkeit hängt von Art und Dauer der Behandlung ab (s. auch W. J. MÜLLER und E. NOACK, *Monatsh. Chem.* **48**, 293 [1927]; G. GRUBE, *Ztschr. Elektrochem.* **33**, 389 [1927]).

Im Zusammenhang mit dem elektromotorischen Verhalten des Chroms stehen Erscheinungen von Periodizität, die OSTWALD (*Ztschr. physikal. Chem.* **35**, 33, 204 [1900]) beim Auflösen von aluminogenetisch gewonnenem Chrom in Säuren beobachtet hat. Die Auflösungsgeschwindigkeit des Metalls, gemessen an dem Volumen des entwickelten Wasserstoffs, ändert sich kontinuierlich in regelmäßigen Perioden zwischen einem oberen und unteren Werte (BRAUER, *Ztschr. physikal. Chem.* **38**, 441 [1901]). Einzelne Metallproben zeigen die Erscheinung, andere nicht, völlig reines Chrom nie. Anscheinend homogene Proben verhalten sich völlig verschieden, und die willkürliche Herstellung eines Chroms dieser Eigenart ist bislang nicht gelungen. Katalysatoren beeinflussen die Erscheinung erheblich, führen sie sogar unter Umständen erst herbei. Es ist offensichtlich, daß gewisse Verunreinigungen des Metalls für dieses Verhalten verantwortlich zu machen sind.

Vorkommen. Die wichtigste natürliche Eisenverbindung, welche das Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Metalls und aller seiner Derivate bildet, ist der Chromeisenstein oder Chromit, $Cr_2O_3 \cdot FeO$, in dem das FeO meist teilweise

durch MgO, das Cr_2O_3 desgleichen durch Al_2O_3 oder Fe_2O_3 ersetzt ist. Das Mineral ist eisen- oder pechschwarz, mit braunem Strich, krystallisiert regulär, kommt aber meist derb, in körnigen Massen, oder eingesprengt vor. D 4,5—4,8; Härte 5,5. Manche Varietäten sind stark magnetisch, andere fast gar nicht. Serpentin bildet gewöhnlich die Lagerstätte oder den Begleiter des Chromeisensteins. Er findet sich besonders reichlich in Rhodesien, Transvaal, Britisch-Indien, Neucaledonien, Rußland, Cuba, Griechenland, Kleinasien, Brasilien, in kleineren Lagern in Bosnien, Ungarn, Mähren, Steiermark, Oberschlesien, Norwegen, Schweden, Frankreich, Shetlandsinseln u. s. w. Chromit kann künstlich erhalten werden. Er wird in stets steigendem Maße als feuerfestes Futter für Hochöfen und Tiegelwände gebraucht, besonders in den Vereinigten Staaten, wo er vielfach, weil zollfrei eingeführt, den mit hohem Zoll belasteten Magnesit ersetzt. Für diese Zwecke verwendet man vorzugsweise die mindergrädigen Erze mit 40—43% Chromoxyd.

Als Oxyd findet sich Chrom ferner in kalihaltigen Mineralien, wie Fuchsit, Chromglimmer, mit Kalk zusammen im Chromgranat, mit Magnesia im Pyrop, Spinell, Kämmerit, Pyrosklerit, Serpentin, mit Tonerde im Chromocker und Miloschin, mit Beryll im Smaragd und Chrysoberyll. Avalit ist Aluminiumchromkaliumsilicat. Ferner ist Chrom in Form von Chromsäure im Rotbleierz, Melanochroit (Phönicit) enthalten, einem Bleichromat, im Vauquelinit (Kupferbleichromat) u. s. w.

Analyse. Chromeisenstein ist ein schwer aufschließbares Mineral. Zur Wertbestimmung muß man es mit Oxydations- und Flußmitteln verschmelzen. Am meisten wendet man Boraxfluß (O. NYDEGGER, *Ztschr. angew. Chem.* 24, 1163 [1911]) oder Natriumsuperoxyd (L. LUCHÈSE, *Ann. Chim. analyt. appl.* 9, 450 [1905]) an.

2 Tl. Borax werden mit 3 Tl. Natronkali in einem Platintiegel so lange zusammengeschmolzen, bis keine Kohlensäure mehr entweicht. Sodann wird die fließende Masse zum Erstarren auf eine Platte aufgegossen, nach dem Erkalten fein gepulvert und in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt. Man vermischt in einem Platintiegel etwa 0,5 *g* feinst gepulvertes Chromerz mit 5—6 *g* des obigen Gemisches und erhitzt den Tiegel auf dem Gebläse. Nach etwa 3—4stündigem Glühen ist das Chromerz vollständig aufgeschlossen; man läßt die Schmelze erkalten und löst sie in einem geräumigen Becherglase in heißem Wasser auf. Das im Erz enthaltene Chromoxyd hat sich in lösliches gelbes Alkalichromat verwandelt, welches man durch Filtrieren und sorgfältiges Auswaschen von den in der alkalischen Flüssigkeit unlöslich gebliebenen Bestandteilen trennt. Man kann nun entweder die Chromatlösung ansäuern und durch Eisenammoniumsulfat volumetrisch den Chromatgehalt bestimmen oder das Chromat durch Zusatz von Alkohol und Kochen in Chromoxydsalz überführen, in welchem man den Oxydgehalt in bekannter Weise gewichtsanalytisch bestimmt (s. auch Bleichromate).

J. SPÜLLER und A. BRENNER (*Chem.-Ztg.* 21, 3 [1897]; *Stahl u. Eisen* 17, 101 [1897]) mischen etwa 0,35 *g* Erz mit 2 *g* Ätznatronpulver, überschichten das Gemisch mit 4 *g* Natriumsuperoxyd, erhitzen und fügen der Schmelze noch 3mal je 5 *g* Superoxyd zu. Da dieses das Tiegelmaterial stark angreift, so wird von anderer Seite (DUPARC und LEUBA, *Chem.-Ztg.* 28, 518 [1904]) Soda zum Aufschließen empfohlen, ferner ein Gemisch von Natronkalk mit Kaliumchlorat, Bariumsuperoxyd, eine Mischung von Natronkali und Ätznatron u. a. m. Das Handelserz enthält 30—62% Cr_2O_3. Die Ergebnisse zweier Analysen I, II, seien angeführt:

	I	II		I	II
Cr_2O_3	50,00%	52,80%	CaO	2,16%	2,37%
FeO	18,57%	10,24%	SiO_2	3,82%	6,95%
Al_2O_3	12,44%	10,48%	S	0,69%	0,06%
MgO	13,38%	13,96%	P	0,20%	—

Analysen von Erz aus Neucaledonien (III) und Californien (IV) (C. B. KINNEY, The Journ. of the Amer. Leather Chemists Association 19, 579 [1924]):

	III	IV		III	IV
Cr_2O_3	52,70%	48,27%	CaO	1,04%	2,25%
FeO	17,85%	17,30%	SO_2	4,44%	8,86%
Al_2O_3	11,00%	7,66%	Fe_2O_3	1,17%	0,47%
MgO	11,24%	9,12%	H_2O	—	5,56%

Weiteres über Analyse s. *Lunge-Berl* 2, 505.

Wirtschaftliches. Die Weltproduktion von Chromeisenerz dürfte 1926 340 000 bis 350 000 *t* erreicht haben und damit etwa doppelt so groß sein wie in der Vorkriegszeit.

Von der Weltproduktion liefert Rhodesien z. Z. etwa die Hälfte. Die dortigen Minen sind gut ausgebaut, und die Billigkeit der geförderten Erze hat vielfach die Produktion anderer Vorkommen unrentabel gemacht. Die wichtigsten Lager liegen längs des Great Dike in Südrhodesien. 1924 wurden in Rhodesien 172 724 *t* Erz gefördert, 1925 135 830 *t* im Werte von 337 318 £ und 1926 155 000 bis 170 000 *t* im Werte von 420 332 £. Transvaal produzierte 1925 bereits reichlich, 1926 etwa 15 000 *t*. Das Erz ist aber minderwertig (s. auch O. STUTZER, *Metall u. Erz*, 17, 259 [1920]).

Rußland förderte 1925 etwa 30 000 *t* Chromerz, die Produktion von 1926 dürfte sich ebensohoch stellen. In Griechenland ist die Produktion im Abnehmen begriffen. Kleinasien (Hauptvorkommen in Brussa in Anatolien) hat seit 1918 nichts mehr produziert. Die Lager sind nicht erschöpft, aber der Konkurrenz von Rhodesien nicht gewachsen; auch bereitet die innere politische Lage der Ausbeutung Schwierigkeiten (vgl. R. W. LANE, *Engin-Mining Journ.* **111**, 749 [1921]).

Britisch-Indien. Vorkommen in Belutschistan, Mysore und Singhum-Hassan. Das Erz in Belutschistan enthält etwa 54% Chromoxyd; es wird von einer englischen Gesellschaft ausgebeutet. Die Lager in Mysore liefern ein Erz mit 52% Chromoxyd, die in Singhum mit 50% Chromoxyd. Die jährliche Produktion dürfte z. Z. etwa 50 000 *t* betragen.

Cuba begann 1922 mit der Ausbeutung seiner Lager und exportierte 1923 bereits 10 420 *t*, 1926 etwa 28 000 *t*. Das geförderte Erz enthält etwa 42,6% Chromoxyd (vgl. *Engin-Mining Journ.* **106**, 617 [1918]; E. F. BURCHARD, Bull. Amer. Inst. Mining Engin. **1919**, 2523).

Neucaledonien (französisch Australien) produzierte 1926 etwa 45 000 metrische Tonnen. Die SOCIÉTÉ DES HAUTS FOURNEAUX ist z. Z. (1927) im Begriff, Vorkommen im Haute-Yaté-Tal auszubeuten. Australien förderte 1923 1192 *t*, 1924 773 *t*, 1925 963 *t* Chromerz, das ist weniger als der Durchschnitt der Jahre 1909—1913.

In Brasilien wurden 1906 Vorkommen von Chromeisenstein entdeckt und während des Weltkrieges auch ausgebeutet, um Nordamerika zu versorgen. Die Lager befinden sich $2^1/_2$ *km* östlich der Station Santa Lucia, kommen in Adern von 30—40 *m* Mächtigkeit vor und enthalten zum großen Teil Erz mit 38—47% Chromoxydgehalt, vergesellschaftet mit Olivin, Quarz und Asbest. Der Transport nach Lucia erfolgte mit Lasttieren und gestaltete sich so teuer, daß die Förderung 1921 eingestellt werden mußte. In der Provinz Bahia finden sich Lager, z. B. im Munizip Bomfim bei Campo Formosa und andernorts, desgleichen in Guatemala. Überall ist die Entfernung von der Bahn so groß, daß die Transportkosten die Ausbeutung unlohnend machen (vgl. H. E. WILLIAMS, *Engin-Mining Journ.* **111**, 376 [1921]).

In den Vereinigten Staaten sind keine größeren Vorkommen von Chromeisenerz, die ausgebeutet werden. Die Ausfuhr von in den U. S. A. gefördertem Erz betrug 1925 108 long *t* im Werte von 2105 $. Geliefert wurde diese geringe Menge von 2 Minen in Californien und 1 Mine in Maryland. Die Produktion betrug 1924 233 long *t*, 1925 157 long *t*. Dagegen betrug die Einfuhr von Chromeisenerz mit mehr als 44% Chromoxyd 1924 118 300 long *t*, 1925 149 700 long *t* im Werte von 1 207 400 $ und 1926 215 000 long *t* im Werte von 1 711 000 $. Die Hauptmenge des Erzes stammte aus Afrika, wahrscheinlich alles aus Rhodesien.

Der Preis des Erzes mit 45—50% Chromoxyd schwankte 1925 zwischen 20—23 $ per 1 short *t* (= 907 *kg*). Erze mit 53—54% Chromoxyd erzielten einen Durchschnittspreis von etwa 24 $ pro 1 short *t* (s. auch *Engin-Mining Journ.* **105**, 420 [1918]; J. S. DILLER, Bull. Amer. Inst. Mining Engin. **1919**, 1995; J. F. GRUGAN, *Chem. metallurg. Engin.* **20**, 79 [1919]).

Neuerdings sind in der Nähe von Columbus in Montana große Erzvorkommen entdeckt worden, die aber noch der Ausbeutung harren.

Deutschland, das nicht über Chromerze verfügt, führte im ersten Halbjahr 1927 184 197 *dz* im Wert von 1 625 000 M. ein, in der gleichen Zeit des Vorjahres 106 066 *dz* im Wert von 959 000 M. Da die Ausfuhr nicht nennenswert ist, decken sich Verbrauchs- und Einfuhrzahlen im wesentlichen.

Literatur: *Chemische Ind.* **49**, 402, 701, 883, 907 [1926]; **50**, 41, 228, 425, 762, 855, 881 [1927].

Darstellung. Reines, kohlenstofffreies Chrom wird nach dem GOLDSCHMIDTschen aluminothermischen Verfahren hergestellt, das bereits Bd. **I**, 322, seine eingehende Würdigung gefunden hat (*D. R. P.* 96317, 112586, 175885; *Ztschr. Elektrochem.* **1898**, 496; **1899**, 53; *Ztschr. angew. Chem.* **1898**, 821; **1900**, 919). Es hat die älteren elektrochemischen Verfahren fast völlig verdrängt. Man mischt gepulvertes Chromoxyd mit granuliertem Aluminiummetall und entzündet das Gemisch mittels einer Zündkirsche. Es findet dann eine äußerst heftige Reaktion statt, die nach der Gleichung $Cr_2O_3 + Al_2 = Al_2O_3 + Cr_2$ verläuft. Die Temperatur steigt bei Verwendung größerer Materialmengen auf 3000°, so daß nicht bloß das Metall, sondern auch die Tonerde zusammenschmilzt. Das zur Verwendung gelangende Chromoxyd muß völlig rein, namentlich frei von schwefelsauren Salzen sein. Das durch Fällung von Chromsulfatlösung erhaltene Oxyd genügt diesen Anforderungen nicht, da es durch Auswaschen nicht salzfrei erhalten werden kann. Chromoxyd reagiert nicht lebhaft genug mit Aluminium. Zur Beschleunigung und gleichmäßigen Fortpflanzung der Reaktion mischt man ihm deshalb innigst etwas Chromsäure oder Chromat bei, auf 100 *kg* etwa 3—4 *kg*. Am zweckmäßigsten glüht man es mit etwas Alkali oder Erdalkali. Es bildet sich dann etwas chromsaures Salz, das in feinster Verteilung das Chromoxyd durchsetzt. Die obige Menge Oxyd erfordert 34—35 *kg* Aluminiumgrieß, d. i. etwas weniger als die berechnete Menge, damit man sicher ein aluminiumfreies Chrom erhält. Das Gemisch „Thermit" wird in der Bd. **I**, 319, beschriebenen Weise zur Entzündung gebracht. In dem Maße, wie die Reaktion fortschreitet, gibt man weitere Mengen nach. Das Verfahren kann kontinuierlich gestaltet werden, wenn

im Tiegel 2 Abstichöffnungen vorhanden sind, eine für das Metall am Boden und eine für die geschmolzene Schlacke. Der Tiegel besteht aus einem mit einer Magnesiaauskleidung versehenen Blechmantel. Aus kieselsäurehaltigem Material darf er nicht gebildet sein, weil die feuerflüssige Tonerde die Auskleidung durchschmelzen und das Metall mit Silicium verunreinigen würde. Der Bd. **I**, 326, angegebene Spezialtiegel ist nur für Versuche in kleinerem Maßstabe — etwa 2 *kg* — geeignet, während sich der daselbst erwähnte automatische Tiegel zur Herstellung größerer Mengen Metall bewährt hat. Zum Unterschiede von ersterem wird er mit der ganzen Menge Thermit (bis zu mehreren 100 *kg*) auf einmal beschickt. Nach Beendigung der Reaktion läßt man Metall und Schlacke getrennt abfließen oder scheidet sie durch Abgießen voneinander. Auch nach dem Erkalten gelingt die Trennung — durch Abschlagen — ohne Schwierigkeit. Das erhaltene Metall ist fast 99 % ig und enthält als Verunreinigungen fast nur geringe Mengen Eisen und Silicium. TREITSCHKE und TAMMANN (*Ztschr. anorgan. Chem.* **55**, 402 [1907]) fanden 99% *Cr*, 0,6% und 0,5% *Al*, VIGOUREUX (*Bull. Soc. chim. France* [4] **1**, 10 [1905]) fand 98,40 und 98,54% *Cr* nebst 0,74 bzw. 0,85% *Fe*+*Al* und 0,40 bzw. 0,36% *Si* (vgl. auch Analysen von DÖRING, *Journ. prakt. Chem.* [2] **66**, 65 [1902]). Die als Nebenprodukt gewonnene Schlacke besteht aus Korund, der als Schleif- und Poliermittel („Corubin") in den Handel kommt. Durch seinen Wert gewann das aluminothermische Verfahren seine wirtschaftliche Überlegenheit über alle anderen, während die Kohlenstofffreiheit des gewonnenen Metalls diesem gewisse Vorzüge vor dem nach anderen Methoden gewonnenen verlieh. So legiert sich das aluminogenetische Chrom ohne Schwierigkeit mit flüssigem Stahl und gestattet die Anfertigung von Stählen mit höherem Chrom- und geringerem Kohlenstoffgehalt als mit Ferrochrom. Es ist ferner vollkommen gleichmäßig, so daß fehlerhafte Schmelzen wie bei Verwendung von Ferrochrom nicht auftreten. Ferner ist der Abbrand geringer, wenn man das Chrom dem Stahl im MARTIN-Ofen zufügt, was kurz vor Beendigung der Schmelze geschehen muß, als bei Benutzung von Ferrochrom, wo er 20—25% betragen kann. Über eine Modifikation des aluminothermischen Verfahrens s. das *E. P.* 253 161 [1926] der GEWERKSCHAFT WALLRAM, Abt. Metallwerke, H. VOIGTLÄNDER und O. KANTELS, Essen.

Ältere rein chemische Verfahren zur Erzeugung von Chrom (Fr. WÖHLER, *A.* **111**, 230 [1859]; E. PELIGOT, *A.* **52**, 244 [1844]; FREMY, *Compt. rend. Acad. Sciences* **44**, 633 [1857]; VINCENT-GILLES, *Dinglers polytechn. Journ.* **167**, 76; vgl. GOLDSCHMIDT, *Chem.-Ztg.* **29**, 56 [1905]) haben nach Erfindung des aluminothermischen nur noch historisches Interesse. Auch die elektrothermischen Verfahren dürften nur zur Gewinnung von Ferrochrom, aber nicht von reinem, kohlenstofffreiem Chrom noch Verwendung finden.

Erwähnt sei das sorgfältig ausgearbeitete Verfahren von GLATZEL (*B.* **23**, 3127 [1890]). Er reduziert Chromchlorid, hergestellt aus Kaliumbichromat durch Behandlung mit Alkohol und Salzsäure, nach Zusatz von Kaliumchlorid durch Erhitzen mit Magnesiumfeilspänen. Das in guter Ausbeute gewonnene Metall ist 99,6% ig. Das Verfahren ist für die Darstellung im kleinen Maßstabe noch jetzt zu empfehlen. Auf einige neuere Patente, welche die Herstellung des Metalls auf chemischem Wege bezwecken, sei hingewiesen, obwohl anscheinend keines dieser Verfahren ausgeführt wird. L. P. BASSET (*Schw. P.* 94978, 94979, 94780 [1922]) reduziert Chromoxyd mit Kohle in einer aus Brennstoff und hocherhitzter Luft erzeugten Flamme, die nur *CO* (kein CO_2) liefert. METAL RESEARCH CORP. (*A. P.* 1 581 698 [1922]) verbläst Chromoxyd unter Zusatz von Soda mit Kohle im Hochofen; bei diesem Verfahren ist intermediär gebildetes Natrium das eigentliche Reduktionsmittel. W. B. BALLANTINE (*E. P.* 152 399 [1919]) reduziert das Oxyd durch Erhitzen mit Calciumcarbid und Erdalkalioxyden. Über die Reduktion von Chromoxyd mit Wasserstoff zu Metall s. W. ROHN, *Chem. Ztrlbl.* **1924**, II, 2015.

Die GESELLSCHAFT FÜR FEINCHEMIE M. B. H. (*D. R. P.* 379 148 [1922]; s. auch MICHAEL & CO., *F. P.* 555 959 [1922]) will durch Verschmelzen von Ferrochrom mit Schwefel und Lösen des entstandenen Schwefeleisens in Säuren ein technisch eisenfreies Chrom gewinnen; jedoch sind die in den Patenten gemachten Angaben unrichtig.

MOISSAN reduzierte 1893 Chromoxyd mit Kohle im elektrischen Ofen (*Compt. rend. Acad. Sciences* **116**, 349 [1893]; **117**, 679 [1894]; **119**, 187 [1894]; derselbe, Der elektrische Ofen, Berlin 1897, Nachträge 1900). Man erhält hierbei ein Metall, das 8,6—11,92% Kohlenstoff hat und durch Schmelzen mit Kalk gereinigt

werden muß, wobei durch Bildung von Calciumcarbid der *C* des *Cr* auf 1,5—1,9% heruntergeht, durch erneutes Umschmelzen in Gegenwart des Doppeloxydes $CaO - Cr_2O_3$ kann man kohlenstofffreies *Cr* erhalten.

Die SOCIÉTÉ NÉO-MÉTALLURGIE, MARBEAU, CHAPLET & CIE. (*D. R. P.* 77896) konstruierten verschiedene Flammenbogenöfen, W. BORCHERS einen Widerstandsofen, in denen die Erzeugung des Metalls gelingt (s. auch HEIBLING, *D. R. P.* 86503; H. ASCHERMANN, *D. R. P.* 93744). Doch erhält man fast immer zunächst ein kohlenstoffhaltiges Produkt, und nur ein von HÉROULT herrührendes Verfahren, nach dem in den Werken von La Praz anscheinend gearbeitet wurde, soll in einfachster Weise die sofortige Erzeugung eines vollständig kohlenstofffreien Chroms gestatten. HÉROULTS Ofen, der zunächst nur zur Erzeugung von Stahl dienen sollte, ist ein Kippofen von sehr niedriger Form, dessen Herd an den Seiten beinahe bis zur Decke reicht. Er ist aus gesintertem Dolomit, sein Gewölbe aus Silicasteinen hergestellt und innen mit Chromit ausgekleidet. Durch die Decke hindurch ragen zwei Kohleelektroden, die jedoch nicht in das Chrombad, sondern nur oben an dessen Schlacke heranreichen. Der Strom tritt durch die eine Elektrode ein, durchdringt mit einem Lichtbogen die Schlacke, tritt in das Bad, durchfließt dieses, dann wieder die Schlacke und tritt mit einem neuen Lichtbogen in die zweite Elektrode, um dann zur Stromquelle zurückzufließen. Man erzeugt also die Wärme durch den Widerstand, den der Strom hauptsächlich in der Schlackenschicht findet, und durch Lichtbogen zwischen Elektroden und Schlacke; jedoch ist es nicht unbedingt notwendig, daß sich diese Lichtbogen bilden. Es wird jede direkte Berührung des Metalls mit den Elektroden vermieden und dadurch seine Kohlenstofffreiheit gewährleistet. Das Gewölbe kann abgenommen und in kurzer Zeit durch ein neues ersetzt werden.

Darstellung von kolloidalem Chrom s. H. KUŽEL, *D. R. P.* 197 379, 200 466; vgl. 194 348, 194 890—194 893, 199 962, 204 496.

In neuerer Zeit hat man der Herstellung von Chrom durch elektrolytische Zersetzung seiner Salzlösungen wieder erhebliches Interesse entgegengebracht. BUNSEN hat das Element erstmalig 1854 (*Poggendorf Ann.* **91**, 619) durch Elektrolyse einer heißen Chromochloridlösung unter Anwendung eines Diaphragmas hergestellt. Die ELECTROMETALLURGICAL COMP. LTD., London (*D. R. P.* 105 847; s. auch MOELLER und STREET, *E. P.* 18743 [1898]), PLACET (*Compt. rend. Acad. Sciences* **115**, 945 [1892]), COWPER-COLES (*Chem. News* **81**, 16 [1900]), FÉRÉE (*Bull. Soc. chim. France* [3] **25**, 617 [1901]) u. a. haben dann an dem Verfahren gearbeitet, zweifellos aber nicht alle Bedingungen, die zur sicheren Abscheidung des Metalls erforderlich sind, herausgefunden. Man findet eine Zusammenstellung dieser älteren Versuche bei ASKENASY und REVAI (*Ztschr. Elektrochem.* **19**, 344 [1913]). Systematische Untersuchungen über die elektrolytische Chromabscheidung machten NEUMANN (*Ztschr. Elektrochem.* **7**, 656 [1901]), CARVETH und MOTT (*Journ. physical. Chem.* **9**, 231 [1905]), CARVETH und CURRY (ebenda **9**, 353 [1905]) mit zum Teil einander widersprechenden Ergebnissen.

Die Elektrolyse muß verschieden erfolgen, je nachdem man Chromsäurelösungen oder Chromisalzlösungen als Elektrolyt verwendet. Im ersteren Falle gelingt die Abscheidung des Metalls ohne Benutzung eines Diaphragmas, im letzteren Falle ist ein solches erforderlich.

Die Elektrolyse von Chromsäurelösungen wurde von G. J. SARGENT in neuerer Zeit studiert (*Trans. Amer. electrochem. Soc.* **37**, 479 [1920]; vgl. auch E. LIEBREICH, *Ztschr. Elektrochem.* **29**, 208 [1923]; K. OYABU, ebenda **29**, 491 [1923]; E. MÜLLER, ebenda **32**, 396 [1926]). Nach Variierung der Zusammensetzung des Elektrolyten, seiner Konzentration und Temperatur, des Kathodenmaterials und der Kathoden selbst (feststehende, rotierende), der Stromdichte u. s. w., kommt er zu dem Resultat, daß man gute Niederschläge gewinnt, wenn die Lösung 24,5% CrO_3 und 0,3% Chromisulfat enthält, während die Temperatur 20° und die Stromdichte 10 *Amp.* betragen sollen. Auch die Stromausbeute ist dann gut. Nach P. WINKLER, J. SIGRIST und M. WANTZ (*Arch. Sciences physiques nat., Genève* [5] **6**, Spl. 112 [1924]) ist die geringste bei dem SARGENTschen Verfahren erforderliche Stromspannung 3,4 *V* und die Ausbeute am besten, wenn man bei Zimmertemperatur arbeitet und 160 $Amp./dm^2$ anwendet. Die aus 30%iger Chromsäurelösung unter Zusatz von 1% Schwefelsäure gewonnenen Chromniederschläge enthalten nach F. ADCOCK (*Chem.-Ztg.* **51**, 885 [1927]) sämtlich sowohl Wasserstoff wie Sauerstoff. Ersterer kann durch Umschmelzen des Metalls im Vakuum entfernt werden, letzterer aber oxydiert dabei einen Teil des Chroms zu Chromoxyd. Elektrolytisch gewonnenes Chrom ist, wohl infolge dieser Beimengungen, sehr hart. Siehe ferner hierzu E. APPEL, *E. P.* 259 117 [1926].

Die Elektrolyse von Chromisalzen ist besonders von E. LIEBREICH studiert und vervollkommnet worden (*Ztschr. Elektrochem.* **27**, 94 [1921]; s. auch J. SIGRIST, P. WINKLER und M. WANTZ, *Helv. chim. Acta* **7**, 968 [1924]; *Arch. Sciences physiques nat., Genève* [5] **6**, Spl. 112 [1924]). Er verwendet als Elektrolyten Chromisalzlösungen, denen er so viel Alkalilauge zusetzt, daß sich das entstehende Alkalichromit in der Wärme gerade löst. Bei geringer Stromdichte gewinnt man

dann das Metall in dünnen, leicht abspringenden Schichten (*D. R. P.* 398 054, 390 271 [1920]; *E. P.* 159 887, 164 731 [1921]; *F. P.* 533 363 [1921]; *Schw. P.* 96501, 97277 [1921]). Die erforderlichen Salzlösungen kann man aus Chromaten durch Reduktion, die auch elektrolytisch erfolgen kann, erzeugen (E. LIEBREICH, *D. R. P.* 406 665, 406 666 [1921]) oder auch aus Chromerzen durch Behandlung mit Chromsäurelösung (*D. R. P.* 443 200 [1924]). Es ist ein großer Vorteil des Verfahrens, daß eine Trennung des Chroms vom Eisen nicht notwendig ist, da das Eisen die Reinheit des abgeschiedenen Chroms nicht beeinträchtigt. Zweckmäßig unterwirft man die grünen Modifikationen der Chromisalze der Elektrolyse. Weitere Abänderungen des Verfahrens s. im *A. P.* 1 545 196 [1924] von J. C. PATTEN und im *A. P.* 1 496 845 [1923] der METAL AND THERMIT CORP. Als Anoden scheinen sich solche aus Chrom besonders gut zu eignen (H. WOLFF, *D. R. P.* 422 461 [1923]; SIEMENS & HALSKE A.-G., *D. R. P.* 440 196 [1925] [pulverförmiges Chrom als Anode und Bleianoden]; OLAVSSON & Co., *F. P.* 612 880 [1926] [lösliche Chromanoden oder Ferro-Chromanoden und Bleianoden]). Das pulverförmige Chrom kann durch Zusammenpressen und Erhitzen im Vakuum in kompaktes, widerstandsfähiges Metall verwandelt werden (WESTINGHOUSE LAMP. Co., *F. P.* 601 840 [1925]). Elektrolytisch gewonnenes Chrom ist im Handel.

Galvanische Verchromung s. unter Galvanostegie.

Verwendung. Chrom findet ausgedehnte Anwendung zur Erzeugung von Legierungen, besonders Chromstählen. Aus schon erwähnten Gründen bevorzugt man hierzu kohlenstofffreies, besonders aluminogenetisches Metall. Dieses setzt sich mit den im Stahl enthaltenen Carbiden zu Chromcarbiden um, deren Anwesenheit ihm unter anderem Härte verleiht; jedoch wird für Chromstähle im größten Umfange auch Ferrochrom (s. d.) verwendet. Chrom setzt ferner den Magnetismus herab, was für die Uhrenindustrie von Wert ist. Auch anderen Metallen verleiht ein geringer Chromgehalt (0,5—20%) ausgezeichnete Härte und Zähigkeit, so daß sie meist nur auf dem Schleifstein bearbeitet werden können. Kupfer, Messing, Bronze, Neusilber werden durch den Chromzusatz so verbessert, daß ihr Widerstand gegen Bruch fast den des Stahls erreicht. Weiterhin sind Chromlegierungen wenig empfindlich gegen hohe Temperatur und gegen chemische Einflüsse (s. Chromlegierungen). Auch ist ihre Klangstärke (z. B. bei Trompeten, Glocken u. s. w.) erhöht. Galvanisch erhaltene Chromüberzüge schützen gut gegen Rost u. s. w. Mit Chrom kann man Glas ritzen und schneiden (E. LIEBREICH, *D. R. P.* 357 866 [1920]).

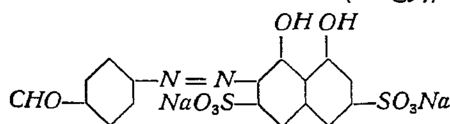
Literatur: I. KOPPEL, Chrom und seine Verbindungen, ABEGGS Handbuch der anorganischen Chemie, herausgegeben von FR. AUERBACH und I. KOPPEL, Bd. IV, Abt. 1, zweite Hälfte. Leipzig 1921. — LE BLANC, Darstellung des Chroms und seiner Verbindungen mit Hilfe des elektrischen Stromes. Halle 1902. *G. Cohn.*

Chromalblau G *konz.* (*Geigy*), 1906 von CONZETTI hergestellter Beizenfarbstoff der Triphenylmethanreihe, erhalten durch Kondensation eines o-halogenisierten Nitrobenzaldehyds mit o-Kresotinsäure und Oxydation des Leukokörpers. Braunes Pulver, in Wasser gelb löslich, erzeugt, mit Chromacetat auf Baumwolle gedruckt, ein grünliches Blau von ziemlicher Echtheit. *Ristenpart.*

Chromanilbraun GG (*I. G.*), 1896, substantiver Baumwollfarbstoff, sehr licht- und alkaliecht, gut säureecht; auch für Halbwolle. Die Färbung wird durch Nachchromen und Nachkupfern lebhafter und gelber; kann auch mit Diazo-p-nitranilin gekuppelt werden. *Ristenpart.*

Chromatschwarz 4 B, T, TB (*I. G.*) sind Wollfarbstoffe, die nach dem Chromatverfahren (unter direktem Zusatz von Kaliumbichromat zu Beginn des Färbens) gut gleich färben. *Ristenpart.*

Chromazonrot A (*Geigy*), 1895, saurer, gut gleichfärbender und chrombeständiger Azofarbstoff für Wolle, dargestellt aus p-Aminobenzaldehyd und Chromotropsäure nach *D. R. P.* 85233 (*Friedländer* **4**, 705), ein braunrotes Pulver, ein feuriges blaustichiges Rot liefernd. *Ristenpart.*



Chromazurol S (*Geigy*), 1906, von CONZETTI hergestellter beizenziehender Oxazinfarbstoff, durch Kondensation einer o-Chlor-benzaldehydsulfosäure mit

o-Kresotinsäure und Oxydation der Leukoverbindung erhalten. *D. R. P.* 199 943 (*Friedländer* 9, 204). Braunes Pulver, färbt Wolle im sauren Bade bordeauxrot, durch Nachchromen reinblau. Hauptverwendung im Kattundruck mit Chromacetat. *Ristenpart.*

Chrombeizen s. Färberei.

Chrombister NO (*I. G.*), 1910, Beizenfarbstoff für den Kattundruck, gibt mit Chromacetat ein wasch-, seif- und chlorechtes Braun, ähnlich dem auf der Faser erzeugten Manganbister. *Ristenpart.*

Chromblau R (*I. G.*), gleich Azochromblau R (Bd. **II**, 23) nachgechromt. *Ristenpart.*

Chromdruckfarbstoffe (*Ciba*) werden mit Chromacetat auf Baumwolle, Wolle und Seide gedruckt. Gut licht- und waschecht und daher für Möbel- und Konfektionsstoffe geeignet sind die Gallocyanine: Chromdruckazurin B, -blau B, BB und -violett B, die Azofarbstoffe: Chromdruck-bordeaux B, -braun B, 5 G, -gelb RG, -orange G, 2 R, -rot B, 3 B, G/R und -grün B und die Alizarine: Chromdruckbraun A ist gleich Alizarinbraun, Bd. **I**, 207, und -grün B. Weniger lichtecht sind Chromdruckazurin S, -cyanin R, und -violett 5 R. *Ristenpart.*

Chromechtfarbstoffe (*I. G.*) sind Chromungsfarbstoffe für Wolle von vorzüglichen Echtheitseigenschaften.

Hierhin gehören: Chromechtblau B, 1912, 4 B, 1904, 2 R, 1921, FB, 1923, in saurer Färbung rot; Chromechtblauschwarz BG; Chromechtbraun B, V, 1908, R, 1911; Chromechtgelb RD, 1913, RR extra, 1909, RT; Chromechtgranat BLT, 1905; Chromechtgrün G, 1914; Chromechtorange RD Pulver; Chromechtrot B, G, R, 1902; Chromechtschwarz CP, FA, F, K, PV, PVT.

Ciba bringt für den gleichen Zweck nachstehende Marken in den Handel:

Chromblauschwarz B; Chromechtblau 2 B, 1902; Chromechtbordeaux B; Chromechtbraun EB, EG, G, 2 R, SN, TV, 1905–1912; Chromechtcyanin B, BSS, G, GSS, 1908; Chromechtgelb BR, G, GG, 5 G, O, R, 1910–1913; Chromechtgranat R; Chromechtgrün PW, SB; Chromechtorange G, R; Chromechtrot B, 2 B, G, 2 G, PE; Chromechtschwarz PWBL, PWRL, PWRR; Chromechtviolett B, 1907, 2 B, 3 B; Pottingchromschwarz B, 3 B, C, CL, PV, PVB, R. Von etwas geringerer Echtheit sind Alizarinrot SW; Chromechtblau A, B, R, RR; Chromechtbraun A, B, BC, R, V; Chromechtgrün BL, G, GL; Chromechtmarineblau G, R; Chromechtschwarz FRW, FW; Echtchromblau JB, JR; die lebhaften Naphthochromfarbstoffe: -azurin B, -blau BN, -cyanin R, -grün G und violett R; schließlich Säurealizarinschwarz R (s. d.). *Ristenpart.*

Chromfarben sind chromhaltige anorganische Mineralfarben.

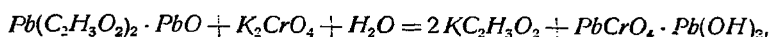
Die Chromfarbenindustrie stammt aus dem ersten Drittel des 19. Jahrhunderts, nachdem VAUQUELIN 1809 Bleichromat hergestellt hatte. Sie hat die alten Erdfarben nicht verdrängt, sondern sich dank der Pracht und dem Nuancenreichtum ihrer Glieder ein eigenes Verwendungsgebiet geschaffen und es lange Zeit unbestritten behauptet. Erst in letzter Zeit ist ihr durch Teerfarbstoffe, die im Vergleich mit Chromfarben relativ ungiftig sind, eine beachtenswerte Konkurrenz entstanden.

Die gelben, orangefarbenen, roten und braunen Chromfarben sind chromsaure Salze, die grünen Chromoxyde oder Mischungen gelber Chromfarben mit blauen Farbkörpern anderer Herkunft; die blauen und schwarzen sind kompliziertere Verbindungen des Chroms mit verschiedenen Metallen. Als Ausgangsmaterial dienen Kalium- oder Natriumbichromat, auch Monochromate. Natriumbichromat hat das Kaliumsalz trotz seiner leichteren Löslichkeit nicht verdrängen können, weil es seiner Hygroskopizität halber schwieriger zu handhaben und weniger genau zu wägen ist, ferner auch in manchen Fällen nicht so schnell reagiert. Die zur Reaktion gelangenden Verbindungen anderer Metalle, namentlich des Bleis und Zinks, müssen einen hohen Grad von Reinheit besitzen. Als Verunreinigung ist hauptsächlich Kupfer zu fürchten, weil es den Chromfällungen einen braunen Farbton verleiht, in zweiter Linie Eisen, das die hellen Nuancen trübt.

Die wichtigste Gruppe der Chromfarben bilden die Bleichromate, Chromgelb, -orange und -rot, im Gegensatz zu den Zinkchromaten einfach Chromfarben genannt.

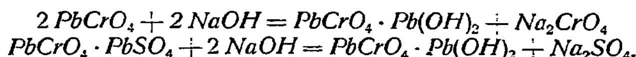
Sie besitzen vorzügliche technische Eigenschaften. Vom hellsten Gelb bis zum sattesten Violettrot durchläuft ihre Farbenskala alle Schattierungen, u. zw. ohne daß zur Darstellung eine mechanische Mischung stattgefunden hat.

Helle Chromgelbe bestehen im Zustande chemischer Reinheit aus neutralem Bleichromat, $PbCrO_4$, Chromrot aus basischem Bleichromat, $PbCrO_4 \cdot Pb(OH)_2$; Orangefarben aus Mischfällungen beider. Zur Erzeugung basischen Salzes geht man entweder von basischem Bleisalz aus:



$$Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot PbO + K_2CrO_4 + H_2O = 2\,KC_2H_3O_2 + PbCrO_4 \cdot Pb(OH)_2,$$

oder man fällt neutrales Bleisalz mit sodahaltigem Chromsalz, oder man behandelt schließlich normales Bleichromat bzw. Bleisulfochromat (s. u.) mit Alkali:



$$2\,PbCrO_4 + 2\,NaOH = PbCrO_4 \cdot Pb(OH)_2 + Na_2CrO_4$$
$$PbCrO_4 \cdot PbSO_4 + 2\,NaOH = PbCrO_4 \cdot Pb(OH)_2 + Na_2SO_4.$$

Ohne technische Bedeutung, aber interessant ist die Arbeit von G. HICKS (*Ztschr. physikal. Chem.* 25, 545 [1921]), wonach er in geschmolzenem $NaCl$ oder $KNO_3 + NaNO_3$ bei Einwirkung von PbO auf Na_2CrO_4 Chromgelb, auf $PbCrO_4$ basische Chromate erhält. Da es sich herausgestellt hat, daß reine, schön gelbe Bleichromatfällungen beim Auswaschen und Trocknen unter Verschlechterung des Tones erheblich nachdunkeln („umschlagen"), so läßt man bei ihrer Gewinnung gleichzeitig eine Fällung von Bleisulfat entstehen, indem man Schwefelsäure dem Bichromat zufügt. Die so erhaltenen Gelb dunkeln nicht nach, noch ändern sie ihre Nuance beim Trocknen. Schon geringe Mengen Schwefelsäure erfüllen den Zweck; doch wird die Wirkung mit Steigerung der Säuremenge auffallender. Je mehr Bleisulfat sich dem Bleichromat beimischt, umso rötlicher wird dessen Farbton.

Die Wirkung des Bleisulfats ist verschiedentlich zu klären versucht worden. AMSEL (*Ztschr. angew. Chem.* 9, 614 [1896]) nimmt ein Bleisulfochromat an. GÖBEL (*Chem.-Ztg.* 23, 543 [1899]) meint, daß das Sulfat die Kontraktion des Niederschlags, die das Nachdunkeln veranlasse, verhindere. JABLCZYNSKI (*Chemische Ind.* 31, 731 [1908]) erklärt die Erscheinung damit, daß das Sulfat die Hydrolyse des Chromats verhindere. MILBAUER und KOHN (*Chem.-Ztg.* 46, 1145 [1922]) nehmen die Bildung einer festen Lösung von amorphem Bleichromat in krystallisiertem Bleisulfat an, die im Augenblick des gemeinsamen Fällens der molekularen Mischung beider Salze entstehe. Diese feste Lösung sei wasserbeständig. Da nach anderen Vorschriften (s. z. B. HALLER, *Farbe und Lack*, 1928, 7) in Amerika und England auch Wein- oder Citronensäure oder Phosphate, ja Leim, nach BOCK (*Farben Ztg.* 32, 459) auch Arsenik dieselbe Wirkung hervorrufen, so dürfte wohl die Erscheinung rein kolloidchemischer Natur sein – Erhaltung der hohen Dispersität des hellen Gelbkorns. – GÖBEL, a. a. O. fehlten seinerzeit nur die heute gebräuchlichen kolloidchemischen Begriffe.

BOCK (*Farben Ztg.* 25, 761 [1920]) hat die kolloide Betrachtungsweise für die Chromgelbe angeregt, und WAGNER und KEIDEL haben die Anregung (*Farben Ztg.* 31, 1567 [1926]) ausgebaut. Die Korngröße bedingt die Farbe und Deckkraft, je feiner, umso heller und deckkräftiger. Die empirisch bekannten Vorschriften und Resultate sind also wissenschaftlich eingereiht und bewertet. Die Darstellung verliert das Unberechenbare, Zufällige, wenn man den Zweck der Handlungen bekannten Gesichtspunkten unterordnet. Der Kolloidcharakter zeigt sich in der Quellbarkeit der Niederschläge bei längerem Stehen in Wasser, und das Umschlagen des Tons beruht auf dem Übergang vom kolloiden in grobdispersen oder krystallinischen Zustand.

Daher erklärt sich zwanglos, daß man zur Erzielung heller Töne 1. in sehr verdünnter Lösung arbeitet, 2. sehr energisch während des ganzen Prozesses rührt, 3. niedrigste Temperatur innehält und 4. Auswaschen und Fertigstellung möglichst beschleunigt. Daß die Chemikalien rein sein müssen, wurde schon erwähnt.

Die Chrombleifarben sind von feuriger Nuance und außerordentlich deckkräftig. Sie sind gegen Säuren, in den hellen Nuancen auch gegen Alkali, empfindlich, so daß sie nicht auf frischen Kalkgrund gestrichen werden dürfen. Als Bleiverbindungen werden sie durch Schwefelwasserstoff und Sulfide gebräunt und geschwärzt, dürfen also weder schwefelwasserstoffhaltiger Luft ausgesetzt, noch auch manchen schwefelhaltigen Farben (Ultramarin, Zinnober, Lithopone, Cadmiumgelb)

beigemischt werden. Die Chromgelbe gehören zu den lichtempfindlichsten gelben Mineralfarben. Am unbeständigsten sind mit wenigen Ausnahmen die citronenfarbigen und hellgoldgelben Sorten. Beträchtlich lichtechter sind die Chromorange. Ihre besten Qualitäten sind lichtbeständiger als die Chromrote. Zinkweiß beschleunigt die Veränderungen, welche die Chromgelb im Licht erleiden, in hohem Maße. Außerdem sind diese Farben auch seifenunecht.

Die große Deckkraft der Bleichromate gestattet, ihnen wesentliche Mengen von Füllmitteln zuzusetzen, die einerseits die Nuance aufhellen, andererseits den Preis billiger machen. Als „reine" Sorten betrachtet der VERBAND DEUTSCHER FARBENFABRIKEN nicht nur solche Sorten, die chemisch reine Verbindungen darstellen, sondern auch die bleisulfathaltigen, weil letztere Substanz einen Wesensbestandteil der Farben bildet. Alle mit anderen Substanzen beschwerten Sorten sind „ordinäre". Namentlich die hellfarbigen Bleichromate vertragen überraschend große Mengen von Füllmitteln, während dunklere leicht einen fahlen, stumpfen Ton annehmen.

Am meisten zur Beschwerung dienen Schwerspat, Leichtspat (Gips), Kreide, Kaolin und weiße calcinierte Infusorienerde. Von Gips wird nicht ganz soviel wie von Schwerspat zugemischt, weil er, wenn auch seines geringen *spez. Gew.* und seiner krystallinischen Beschaffenheit wegen geeignet, doch die Deckkraft (für Ölfarbe) zu sehr herabsetzt. Kaolin macht den Ton heller Sorten zarter und grünlicher, erteilt aber in größerer Menge den Farben einen fettigen Griff. Kreide darf nur dunklen Sorten zugesetzt werden, weil sie, da oft kalkhaltig, helle dunkler färben würde. Es ist nicht empfehlenswert, die Mischung der Farben mit den Zusätzen trocken vorzunehmen, was am besten auf einem Kollergang erfolgen würde, sondern letztere schon vor oder auch nach der Fällung feucht zuzugeben. Nur Gips muß nach der Fällung zugemischt werden, weil er sich mit gelöstem Bleisalz zu Bleisulfat umsetzen würde. Die Füllmittel werden mit Wasser dünn angeschlämmt und durch ein feines Seiden-, Haar- oder Metallsieb in den Bottich gedrückt, in dem die Farbe erzeugt wird oder gerade fertiggestellt wurde. Dauerndes Rühren ist natürlich hierbei erforderlich. Man findet bis 90% Schwerspat in Handelsmarken. Diese kommen fast stets als Pulver, als runde oder 4eckige Stücke oder auch als Hütchen auf den Markt, seltener in Ölanreibung.

Zur Unterscheidung von reinem und ordinärem Chromblei kocht man eine Probe mit Salzsäure (oder Natronlauge). Reines Produkt löst sich vollständig zu einer grünen (gelben) Flüssigkeit auf, aus der beim Erkalten Bleichlorid auskrystallisiert (beim Lösen mit Natronlauge krystallisiert nichts aus). Ungelöst bleiben Schwerspat, Kaolin u. s. w. Selten ist eine vollständige Analyse notwendig: man reduziert das Bleichromat mit Alkohol und Salzsäure, sammelt nach Zusatz von starkem Alkohol das Chlorblei und wägt es nach dem Trocknen bei 120°. Aus dem Filtrat fällt man mit Ammoniak Chromoxydhydrat, glüht es und wägt es als Cr_2O_3. Meist genügt aber die maßanalytische Bestimmung der vorhandenen Chromsäure. Man reibt 5 *g* Substanz mit Wasser und *konz.* Salzsäure fein an, fügt 2 *g* Eisenoxydulammonsulfat hinzu, das die Chromsäure zu Chromoxyd reduziert ($2\,CrO_3 + 6\,FeO = Cr_2O_3 + 3\,Fe_2O_3$), und titriert das nicht verbrauchte Eisenoxydul mit Permanganatlösung. Oder man entbindet durch Kochen der Substanz mit Salzsäure Chlor, das man in Jodkaliumlösung auffängt, um darauf das freigewordene Jod mit Natriumthiosulfat zu titrieren. Die Bestimmung der Verfälschungsmittel s. *Lunge-Berl* 4, 783; ferner H. AMSEL, *Ztschr. angew. Chem.* **9**, 612 [1906]. Zum Nachweis von Chromgelb auf der Faser empfiehlt sich P. CAZENEUVEs Verfahren (*Bull. Soc. chim. France* [3] 25, 761 [1901]). Man übergießt einen Faden mit 1 cm^3 10%iger Kalilauge. Die farblose Lösung wird mit Essigsäure angesäuert und mit Diphenylcarbazid versetzt. Es tritt eine schöne violette Färbung auf. Elektrolytische Analyse s. MILBAUER und SEBECK, *Chem. Ztrlbl.* **1919**, IV, 253.

Metallisches Blei, herrührend von der zur Verwendung gelangenden Bleiglätte, kann bei der Verarbeitung der Farbe sehr stören. Daß Kupfer den Farbton verschlechtert, ist schon oben erwähnt worden. Ein Säuregehalt der Bleichromate erschwert das Anreiben mit Öl und Firnis und verhindert in der Lithographie nicht nur einen glatten Druck, sondern zerfrißt auch die Zeichnung auf dem Stein.

Die Deckkraft wird meistens geprüft durch Mischung des Farbstoffs mit Pariser- oder Berlinerblau. Das entstandene Grün wird dann verglichen mit einem solchen, welches aus einem reinen oder mit bekanntem Schwerspatgehalt genommenen Chromgelb und Blau hergestelllt ist. Einige Tastversuche führen bald zum Resultat. Ist die zu prüfende Probe bläulichgrüner als das bekannte Muster, so ist in der Probe das Chromgelb stärker verschnitten; ist sie gelbgrünlicher, so ist das Chromgelb stärker als das des Standardmusters. Bei orangefarbenen Sorten läßt sich diese Prüfung allerdings nicht durchführen; man kann hier nur durch direkte Vergleiche mit bekannten Mustern vorwärtskommen.

Da die Chromfarben Blei enthalten, so unterliegen sie den für die Bleifarbenherstellung vorgeschriebenen Bundesratsbestimmungen, und ihre Fabrikation ist konzessionspflichtig. In der Hauptsache werden luftige, staubfreie, abwaschbare Arbeitsräume vorgeschrieben, Beseitigung des Staubes am Entstehungsort, ständige ärztliche Kontrolle der Arbeiter, Verbot von Kinder- und Frauenarbeit, Stellung von Arbeitskleidern und Wasch- und Badegelegenheit für die Arbeiter, getrennte Speise- und Ankleideräume und Verbot von Alkohol und Tabak in der Fabrik. Die Gefahr der Bleivergiftung ist, trotzdem ständig mit löslichen Bleisalzen gearbeitet wird, nicht so groß wie bei der Fabrikation von Bleiweiß oder Mennige, da das trockene Material nicht so staubt und auch vielfach in Stücken in den Handel kommt, also nicht gemahlen wird. Erschwerend kommt aber die Vergiftungsmöglichkeit durch die Chromsalze hinzu, wenn man auch innere Vergiftungen einwandfrei

bisher kaum festgestellt hat. Chromverbindungen haben die unangenehme Eigenschaft, an wunden Stellen – die geringste Verletzung genügt – leicht Geschwüre hervorzurufen, die, weil nicht schmerzhaft und infolgedessen vernachlässigt, oft tiefe Durchlöcherungen hervorrufen. Besonders ist dem die Nasenscheidewand ausgesetzt. Durch genaue ärztliche Kontrolle, große Reinlichkeit, Einfetten der besonders gefährdeten Teile u. s. w. ist hier Abhilfe möglich. R. FISCHER hat die Vergiftungsfrage vom industriellen Standpunkt in einem Buch „Die industrielle Herstellung und Verwendung der Chromverbindungen", Berlin 1911, behandelt und LEHMANN (Würzburg) dasselbe Thema in dem Buch „Die Bedeutung der Chromate für die Gesundheit der Arbeiter", Berlin 1914, wissenschaftlich bearbeitet. Für die Verwendung im Anstreicher- und Lackierergewerbe gelten besondere Verordnungen. Die trockenen Farben sollen in staubdichten, mechanischen Mühlen angerieben werden, mit der Hand nicht mehr als 100 *g* im Tag. Den Arbeitern sind Arbeitsanzüge zu stellen und ihnen Gelegenheit zum gründlichen Waschen, Seife, Handtuch, Bürste u. s. w. zu geben. Die Verwendung der Chrombleifarben zum Anstrich von Kochgeschirren, Spielzeug oder Genuß- und Gebrauchsmitteln ist verboten. Neuerdings sind weitere Maßnahmen von der Regierung geplant, um den Handel mit trockenen Bleifarben nach Möglichkeit einzuschränken.

Die Bleichromate haben ein sehr großes Verwendungsgebiet. Sie dienen als Anstrich-, Druck- und Künstlerfarbe in Leim-, Firnis- und Lackanreibung, besonders in der Tapeten- und Buntpapierfabrikation, im Stein- und Buchdruck, in der Zeugdruckerei, in der Wachstuch- und Linoleumfabrikation, in der Kunststein- und Zementfarbenindustrie u. s. w. Zum Teil werden sie auch direkt auf der Baumwollfaser, z. B. im Indigoreserveartikel, erzeugt. Große Mengen werden durch Mischen mit blauen Farben (Pariserblau u. s. w.) zur Herstellung der Chromgrün verbraucht.

Gelbe Chromfarben.

Chromgelb. Um ein mittelstarkes Gelb zu erzeugen, geht man von 100 Tl. Bleiacetat und 37,5 Tl. Kaliumbichromat aus und verringert, um hellere Marken zu bekommen, bei gleichbleibenden Acetatmengen den Bichromatansatz, indem man aber gleichzeitig so viel Schwefelsäure wieder hinzugibt, wie man vom Bichromat abspart, so daß man, wenn man bei 100 Tl. Bleiacetat auf etwa 18,5 Tl. Bichromat herabgegangen ist und 12,35 Tl. Schwefelsäure zugesetzt hat, ein äußerst helles, feuriges Schwefelgelb erhält. Wenn die Menge des Bichromats um 1 *Gew.-Tl.* reduziert wird, so muß die Schwefelsäure äquivalent, d. h. um etwa 0,65 erhöht werden. Man hat es auf diese Weise in der Hand, eine ganze Skala von gelben Tönen zu erzielen. Je leichter und lockerer der Farbstoff ist, umso höher wird er geschätzt. Man muß deshalb die oben (S. 387) angegebenen Beobachtungsmaßregeln stets im Auge behalten.

Darstellung. Auf einem Bottich von etwa 5–7 m^3 Inhalt, etwa 2–2,50 *m* Durchmesser und 1,40–1,50 *m* Höhe, der mit Rührwerk und Strombrecher versehen ist (in älteren Werken rührt man mit Krücken mit der Hand), stehen zwei kleinere Bottiche von je etwa 150–200 *l* Fassung, welche zur Aufnahme der Bichromat- und Bleisalzlösung dienen. Am Vorabend der Operation wird vorteilhaft der Bleizucker (15 *kg*) und das Bichromat (3,5 *kg*) unter Zusatz von 1,88 *kg* Schwefelsäure gelöst, so daß die Lösung über Nacht abkühlen kann und etwaige Unreinigkeiten sich noch absetzen. Am Morgen der Fällung wird dann in den $^3/_4$ mit Wasser gefüllten unterstehenden großen Fällbottich der Inhalt der beiden darüberstehenden kleinen Bottiche durch einen seitlichen Zapfen entleert, wobei für gute Rührung – etwa 20–25 Touren in 1' – Sorge zu tragen ist. Wenn alles eingelaufen ist, so wird noch etwa $^1/_4{}^h$ gerührt. Dann läßt man den Niederschlag sich absetzen. Dies ist in der Zeit von $^3/_4$–1^h geschehen, und hierauf wird die überstehende Mutterlauge dekantiert, was durch in verschiedener Höhe angebrachte Zapfen erleichtert wird, aber auch durch Heber bewirkt werden kann. Der Niederschlag wird dann im Bottich noch mehrere Male durch Auffüllen und Dekantieren mit frischem Wasser ausgewaschen und hierauf möglichst schnell filtriert und gepreßt.

Mit Hilfe eines Messingbleches schneidet man den Preßkuchen in Stücke und bringt sie sofort in den Trockenraum. Das Trocknen wird am besten bei Temperaturen von 30–35° unter lebhafter Luftzirkulation ausgeführt; bei zu hoher Trockentemperatur wird die Nuance leicht mißfarbig. Die Stücke müssen häufig, sofern sie als solche in den Handel gebracht werden sollen, nach dem Trocknen noch durch Abschaben von auskrystallisiertem Kaliumchromat gereinigt werden.

An Stelle von Bleiacetat kann man selbstverständlich dem Bleigehalt äquivalente Mengen von basischem Bleiacetat oder Bleiweiß, welches in Salpeter- oder Essigsäure gelöst werden muß, verwenden; welches man von diesen Ausgangsmaterialien wählt, hängt in der Hauptsache von der Kostenfrage ab. Bleiweiß stellt sich infolge seines hohen Metallgehaltes meist billiger als die löslichen Salze.

Da technisch reines Chromgelb beim Auswaschen unter Bildung von Chromrot etwas nachdunkelt, so empfiehlt es sich, nicht erschöpfend auszuwaschen oder bei

der Fällung mindestens 5% überschüssigen Bleizucker zu verwenden (vgl. K. JABLCZYŃSKI, *Chemische Ind.* **31**, 731 [1908]; *Farben Ztg.* **1909**, 1041; MILBAUER, *Chem.-Ztg.* **1916**, II, 303). Die Schwefelsäure kann durch ihre Salze (Natrium- oder Aluminiumsulfat) ersetzt werden. Je mehr man ihre Menge verringert, umso dunkler fällt das Gelb aus, so daß man von schwefelgelben zu dunkelcitronengelben Nuancen gelangt.

Es sind eine Reihe von Patenten genommen worden, um Chromgelb auf anderen Wegen, namentlich unter Anwendung von Elektrolyse, zu erhalten. Doch dürfte kaum ein einziges praktisch ausgeführt werden, da allen verschiedene Übelstände anhaften. S. D. CAPLIN (INT. LEAD CO.), *A. P.* 871 161 [1907]; *Farben Ztg.* **13**, 517; LUCKOW, *Farben Ztg.* **16**, 1936 [1911]; D. POTTER MATISON, Wis., *A. P.* 868 807 [1907]; REDLICH, *D. R. P.* 117 148 [1899], *D. R. P.* 230 826 [1909]; BERTA HUICK, Straßburg (die bei der Elektrolyse entstehende Natronlauge wird durch Filterkathoden entfernt). LUCKOW, *D. R. P.* 382 924 [1919] (*Chem. Ztrbl.* **1924**, I, 251), will die zunehmende Alkalität aus der Zersetzung von $NaClO_4$ und Na_2CrO_4 nutzbar machen, indem er drei elektrolytische Zellen hintereinander aufstellt und jeweils die entstehende Lauge weiterleitet und die Niederschläge abzieht, so daß er 1. annähernd neutral, 2. schwach alkalisch, 3. alkalisch fällt, und demgemäß Hellgelb, Orange und Chromrot nebeneinander erhält.

Die Herstellung von Chromgelb nicht bestimmter Nuance wird beschrieben im *F. P.* 519 753 [1919] von GROULARD und BRAIDY durch Fällen von Abwässern, die Chromate oder Dichromate enthalten, mit Bleinitrat. *Schw. P.* 89235 [1920], *Chem. Ztrlbl.* **1921**, IV, 1067, CHEM. GES. BERN und HEPNER, Oxydation von Chromabwässern mit Chlor in Gegenwart von Natriumacetat und Fällung mit Bleisalz. *E. P.* 182 693 [1922], *Chem. Ztrlbl.* **1922**, IV, 1131, HETHERINGTON und ALLSEBROOK, frisch gefälltes Bleisulfat und Chromat. *F. P.* 534 102, *Chem. Ztrlbl.* **1923**, IV, 597, STERKERS, Lösung von Bleisulfat in Thiosulfat und Fällung mit Chromaten.

Infolge der zahlreichen Nuancen und der durch die verschiedenen Zusätze noch besonders bewirkten Schattierung sind zahllose Marken von Chromgelb im Handel. Sie werden im Großhandel nur nach den Nummern und Buchstaben, mit denen die Fabrik ihre Muster bezeichnet, gehandelt. Falls bestimmte Nuancen gewünscht werden, so müssen sie jeweils nach Muster hergestellt werden. Im allgemeinen bezeichnet man die Farben wohl als Extrahell, Hell, Mittelhell, Schwefelgelb, Kanariengelb, Hell-, Mittel-, Dunkelcitronengelb, Hellorange bis Dunkelorange. Selbstverständlich existieren auch Herkunftsnamen, welche jetzt nur noch eine bestimmte Sorte bezeichnen: so kennt man Amerikanergelb, Baltimoregelb, Gothaer-, Leipziger-, Wiener-, Pariser-, Zwickauergelb u. s. w.

Zinkgelb ist vermutlich ein Doppelsalz der Formel $3\,ZnCrO_4 \cdot K_2Cr_2O_7$. VANINO und ZIEGLER (*Chem.-Ztg.* **49**, 266 [1925]) nehmen abweichend an, zuerst entstände neutrales Zinkchromat, später durch Hydrolyse basisches Zinkchromat. KLUMPP, ebenda 355, bezweifelt VANINOs Formel. Von einer Zinkgelbindustrie kann erst gesprochen werden, seitdem MURDOCH 1847 das Zinkoxyd an Stelle des bis dahin benutzten Zinkvitriols als Ausgangsmittel vorschlug und damit erst die sichere und regelmäßige Gewinnung eines schönen Produkts ermöglichte.

Heute kommt fast nur noch das Zinkoxyd als Ausgangsmaterial in Frage; auf der anderen Seite benutzt man Kaliumbichromat. Die Schönheit des Zinkgelbs hängt von der Reinheit des Zinkoxyds ab, und deshalb benutzt man hauptsächlich das unter der Marke „Grünsiegel" bekannte, im Handel befindliche Zinkweiß. Es kommt aber nicht nur auf chemische Reinheit an, sondern auch auf die Feinheit des Körpers, und es empfiehlt sich daher, wenn man eine Bezugsquelle wechseln will, sich durch Vorversuche mit der neuen Marke zu überzeugen, ob sie gleich gute Marken Zinkgelb liefert (s. unter anderen BOCK, *Chem.-Ztg.* **49**, 533 [1925]). Die verschiedene Dispersität der Zinkweißsorten ist von Einfluß.

Vom Zinkgelb existieren nicht so viel verschiedene Töne wie vom Chromgelb. Es kommen nur helle Schattierungen in Betracht, und diese haben ein eigenes Feuer, so daß man berechtigt ist, von einem besonderen Zinkgelbton (lebhaftes Kanariengelb) zu sprechen. Ähnlich wie bei den Chromgelb, aber aus anderem Grunde leitet man die Umsetzung am besten unter Zusatz von Schwefelsäure; diese wird vor der Fällung dem Zinkoxyd zugegeben, um dessen teilweise Umwandlung in Zinksulfat herbeizuführen.

Man ist bei der Darstellung nicht so sehr wie beim Chromgelb an die Innehaltung bestimmter Konzentrationen gebunden. Die Temperatur ist bei der Umsetzung am besten bei 50° zu halten. Der gefällte Niederschlag ist nicht sofort aufzuarbeiten, sondern muß im Gegenteil eine geraume Zeit sich selbst überlassen bleiben, damit sich die Bildung des Doppelsalzes vollende. Der Hauptwert ist auf die richtige Zubereitung der Zinkverbindung vor der Fällung zu legen; andernfalls fällt das Zinkgelb körnig oder grießig aus.

In einen Bottich von 2–2½ *m* Durchmesser und 1,20–1,50 *m* Höhe, der mit Rührwerk versehen ist, das etwa 18 Touren in 1' macht, trägt man etwa 100 *kg* feinst gemahlenes Zinkweiß langsam ein, nachdem vorher in den Bottich etwa 15–20 *cm* hoch Wasser eingelassen ist. Schon nach etwa 10' macht sich ein schwaches Aufquellen der Masse bemerkbar, das sich bald steigert, so daß man schließlich mehr Wasser hinzusetzen muß, damit der Teig rührbar bleibt. Ist dieses Aufquellen richtig vor sich gegangen, so kann nun unter weiterem Rühren der Bottich bis zu ¾ Höhe mit Wasser aufgefüllt werden. Dieses Anteigen erfordert einige Erfahrung; denn wenn man anfangs gleich zu viel Wasser nimmt, so erstickt man das Quellen, das Zinkweiß „versäuft". Falls das Quellen nicht eintreten sollte, so kann man durch Zusatz von 0,5–1 *kg* Natronlauge von 40° *Bé* oder durch Einleiten von Wasserdampf nachhelfen. Dieses Anteigen kann man auch separat in einem Faß von 400–500 *l* ausführen, indem man das gequollene Zinkweiß über Nacht stehen läßt. Die steife Paste läßt sich dann unter Zusatz von Wasser auf einem Naßmahlgang zu einem dünnen Brei verarbeiten, wobei sich ihr Volumen bedeutend vergrößert. Der dünnflüssige Brei wird dann in den Fällbottich gebracht.

Ist das Zinkweiß so weit vorbereitet, so gibt man etwa 48–54 *kg* Schwefelsäure (66° *Bé*) hinzu. Die Temperatur soll bei der Fällung bei 50° liegen; man erreicht dies ohne äußere Wärmezufuhr, indem man die Wassermenge so groß wählt, daß nach dem Zufließenlassen der Schwefelsäure durch die hierdurch erzeugte Erwärmung 50° erreicht ist. Ev. kann man durch die Temperatur der darnach zufließenden Bichromatlösung, je nachdem man sie kalt oder warm hält, Abweichungen der Temperatur noch verbessern. Man fällt mit 100—105 *kg* Bichromat. Ein kleiner Überschuß ist erwünscht; die Konzentration der Lösung spielt keine Rolle, nur darf sie nicht zu verdünnt sein. Zur Erzielung eines feinen Niederschlags ist es nötig, die Bichromatlösung möglichst sofort nach der Zugabe der Schwefelsäure hinzufließen zu lassen, da das Zinksulfat sonst Neigung hat, harte Körner zu bilden und sich der Umsetzung teilweise zu entziehen. Ist jedoch das Bichromat hinzugesetzt, so läßt man den Niederschlag 12–16^h ruhen, damit sich die Bildung des Doppelsalzes vollkommen vollzieht. Ein etwaiges Zusammenziehen des Niederschlags in diesem Stadium schadet nicht; er lockert sich nachher wieder. Hierauf wird die gelbe überstehende Flüssigkeit dekantiert und in der Regel, da sie Kaliumbichromat enthält, zur späteren Fällung von Chromgelb aufgehoben. Das Zinkgelb wird dann im Bottich noch mindestens 2mal mit kaltem Wasser ausgewaschen, alsdann filtriert, in Stücke geschnitten und in Trockenkammern oder im Freien getrocknet. Ausbeute etwa 94 *kg*. Die Waschwässer läßt man wegen zu geringen Gehalts an Chromat fortlaufen.

Beim Trocknen ist das Produkt nicht so empfindlich wie das Chromgelb. Nicht gut ausgewaschene Zinkgelb zeigen aber einen Stich ins Rötliche, sind härter und schwerer und bereiten leicht beim Mischen mit Blau Schwierigkeiten.

Sorgfältig hergestelltes Zinkgelb ist hellgelb, mit einem Stich ins Grünliche. Es übertrifft an Zartheit und Feuer alle anderen Mineralfarben. Die Deckkraft ist nicht so gut wie die vom Chromgelb; aber vor diesem hat es den Vorzug, von Schwefelwasserstoff nicht angegriffen zu werden. Nahezu alle Säuren und auch Ammoniak und überschüssiges Ätzalkali lösen Zinkgelb auf; deshalb deutet ein ungelöster Rückstand stets auf Zusätze hin.

In dem Maße wie Chromgelb kann das Zinkgelb nicht verschnitten werden. Die Prüfung auf Deckkraft wird entsprechend wie beim Chromgelb durch Mischen mit Blau und Vergleichung des erzielten Grüns mit einem Produkt bekannten Gehalts vorgenommen. Auf Feinheit prüft man es durch ganz dünnes Aufstreichen der Ölanreibung auf eine Glasscheibe. Man kann bei durchfallendem Licht die gröberen Teilchen leicht von den feineren unterscheiden. Das Zinkgelb kann als Öl- und Wasserfarbe Verwendung finden und dient hauptsächlich dazu, das Chromgelb dort zu vertreten, wo dieses seiner Giftigkeit wegen verboten ist. 80% des Zinkgelbs finden aber Verwendung zur Zinkgrünherstellung (s. u.).

Als „Gelbes Ultramarin" wird ein Zinkgelb in den Handel gebracht, das aus einem Gemisch von chromsaurem Zink mit chromsaurem Calcium besteht. Man erhält es durch Fällung einer Mischung von Chlorzink und eisenfreiem Chlorcalcium mit Kaliumnatriumchromat. An Stelle von Chlorcalcium kann man auch reine Kalkmilch nehmen. Je mehr chromsaures Calcium im Endprodukt überwiegt, umso heller fällt die Gelbmarke aus.

Neben Chrom- und Zinkgelb spielen andere gelbe Chromfarben nur eine untergeordnete Rolle.

Das Kalkchromgelb, Gelbin, wird aus kochend heißer Chlorcalciumlösung mit Bichromat oder neutralem Chromat gefällt. Es dient hauptsächlich zum Verschneiden der wertvolleren Gelb und ist an und für sich wegen seiner blaßgelben Farbe nicht sehr geschätzt. Es ist außerdem nicht wasserecht und nicht einmal billig, da sich das Calciumchromat nur beim Überschuß von Bichromat bildet.

Barytgelb oder Steinbühlergelb wird durch Fällung einer heißen Chlorbariumlösung mit neutralem Kaliumnatriumchromat erhalten. Es spielt als Farbe wegen mangelnder Deckkraft und

Schönheit selbständig keine Rolle, sondern wird höchstens als Füllmaterial für teurere Gelb benutzt. Es wird auch in der Zündholzindustrie wegen seines Chromatgehalts gebraucht.

Wie aus den Calcium- und Bariumsalzen kann man auch aus Strontiumverbindungen einen gelben Chromfarbstoff erhalten.

Cadmiumchromgelb — nicht mit Cadmiumgelb, d. i. Schwefelcadmium, zu verwechseln — wird aus schwefelsaurem Cadmium und Bichromat erhalten. Es ist etwa 20mal so teuer wie Zinkgelb und kommt deshalb trotz seiner Schönheit nur für Kunstmalerei in Betracht.

Eisenchromgelb, Sideringelb, hat infolge fast regelmäßiger Verunreiniguug durch Eisenoxyde mehr orangefarbenen als hellgelben Ton. Es wird durch Fällung von kochender Eisenchloridlösung mit Bichromat erhalten (V. KLETZINSKY, *Dinglers polytechn. Journ.* 207, 183 [1872]). Man verwendet 433 Tl. krystallisiertes Eisenchlorid auf 1473 Tl. Kaliumbichromat; Ausbeute 378 Tl. Sideringelb. Die Mutterlauge enthält Chlorkalium und Chromate neben Eisenoxydsalzen. A. HAAGEN hat im *D. R. P.* 140 135 [1901] ein Verfahren angegeben, welches den Überschuß von Bichromat, der bis dahin erforderlich war und das Eisenchromgelb zu teuer machte, vermeiden will. Durch Umsetzung von Eisenoxydverbindungen, z. B. schwefelsaurem Eisenoxyd, mit chromsauren Salzen in Gegenwart von Alkali oder alkalischen Erden will er ein Produkt erhalten, welches der Formel $3\,(K_2O, 2\,CrO_3), 5\,Fe_2O_3, 2\,CrO_3$ entspricht. Aus 1200 Tl. Eisensulfat, 1180 Tl. Bichromat, 1160 Tl. Kaliumcarbonat erhält man nach dem Patent eine Ausbeute von 1992 Tl. Sideringelb. Das Eisenchromgelb hat sich aber bisher keinen weiteren Boden erobert und weist auch keine besonderen Vorzüge auf; doch läßt es sich mit Wasserglas zu einem widerstandsfähigen Farbanstrich verarbeiten, der selbst der Einwirkung von fließendem Wasser widersteht, und zeichnet sich als Ölfarbe durch rasche Trockenfähigkeit aus.

Orange Chromfarben.

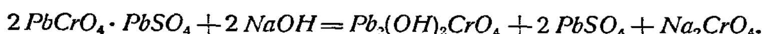
Chromorange. Basische Bleisalze, heiß mit Kaliumchromatlösung gefällt, geben einen rötlichorangefarbenen Niederschlag, mit Kaliumbichromat einen gelben bis dunkelgelben. Man kann also die Farbskala von Gelb zum Orange erweitern, wenn man ein Gemisch von Bi- und Monochromat auf basisches Bleisalz, gewöhnlich Bleiacetat, einwirken läßt. Das erforderliche Chromatgemisch erhält man, wenn man dem Bichromat weniger Soda hinzufügt, als der Gleichung



$$K_2Cr_2O_7 + Na_2CO_3 = K_2CrO_4 + Na_2CrO_4 + CO_2$$

entspricht. Die berechnete Menge Soda würde rein neutrale Salze liefern. Es leuchtet ein, daß man es durch Regulierung des Sodazusatzes in der Hand hat, jedwede Mischung von rein neutralem und rein saurem Salz zu erzielen und damit der Bleifällung jede Nuance von Gelb bis Orange zu verleihen. Die Einwirkung der Soda auf die Bichromatlösung muß in der Hitze geschehen. Sie ist vollendet, sobald die Kohlensäureentwicklung aufgehört hat.

Auf einem zweiten Wege (s. S. 387) gelangt man zum Chromorange, indem man neutralem Bleichromat durch Behandlung mit Ätznatron Chromsäure entzieht. Durch Regulierung der Alkalimenge kann man das neutrale Salz ganz oder teilweise in basisches überführen und somit die Nuance der Farbe bestimmen. Da aber bei diesem Verfahren als Nebenprodukt Natriumchromat entsteht, dessen Verwertung Schwierigkeiten macht, so ist es vorteilhafter, vom Bleisulfochromat auszugehen. Dieses reagiert mit Ätznatron unter Bildung von basischem Bleichromat, Bleisulfat und Natriummonochromat:



$$2\,PbCrO_4 \cdot PbSO_4 + 2\,NaOH = Pb_2(OH)_2CrO_4 + 2\,PbSO_4 + Na_2CrO_4.$$

Die beiden letztgenannten Bestandteile bilden miteinander wieder Bleisulfochromat, ($2\,PbSO_4 + Na_2CrO_4 = PbCrO_4 \cdot PbSO_4 + Na_2SO_4$), das weiterhin von dem Alkali zerlegt wird, u. s. w. Es entsteht also bei diesem Verfahren kein chromhaltiges Abfallprodukt. Die Natronmenge richtet sich, der Bildungsgleichung entsprechend, nach dem Gehalt des betreffenden Bleisulfochromats an Bleisulfat. Die entstehenden Chromorange sind von feuriger Färbung und von glattem und dichtem Bruch bei relativ hoher Deckkraft. Zum Zwecke der technischen Ausführung stellt man sich zunächst nach der vorher angegebenen Vorschrift frisches Bleisulfochromat her, erhitzt den gut gewaschenen Niederschlag auf 80—90°, fügt ihm die nötige Alkalimenge hinzu und erwärmt ihn mit ihr unter fortwährendem Rühren, bis keine weitere Vertiefung des Farbtones durch Tupfproben zu konstatieren ist. Sehr vorteilhaft ist es, wenn man durch Mischfällung Chromorange darstellen will, von dem basischen Chlorblei auszugehen, dessen Darstellung Bd. II, 521, ausführlich beschrieben

ist, zumal sich die entstehenden Produkte durch lebhafte Färbung und relativ geringes *spez. Gew.* auszeichnen. Denn das aus Bleiglätte und Kochsalz gewonnene Chlorblei enthält bereits die zur Fällung von Chromorange erforderliche Menge Ätznatron beigemischt. Man braucht also zur ev. Erzielung hellerer Schattierungen nur einen Teil des Alkalis (mit Salz- oder Salpetersäure) abzustumpfen.

Im *D. R. P.* 186 972 [1905] von TÖLLE und v. HOFE wird analog dem Verfahren, aus neutralem Bleicarbonat durch Verrühren mit Bleiglätte in wässeriger Suspension basisches Carbonat herzustellen, vorgeschlagen, neutrales Bleichromat in basisches umzuwandeln.

Bei der Wertbestimmung des Chromorange handelt es sich — abgesehen von den Prüfungen, die es mit Chromgelb gemeinsam hat — nur um die Bestimmung des basischen Bleioxyds. Man bringt dieses durch Behandlung einer Probe mit verdünnter Essigsäure in Lösung und bestimmt es als Differenz von Einwaage und ungelöstem, neutralem Chromat.

Rote Chromfarben.

Chromrot, Derbyrot, Wienerrot, Viktoriarot, amerikanisches Vermillon. Die tiefsten Nuancen heißen Chromzinnober, Chromgranat, Chromrubin. Die Farbe wird als basisches Bleichromat, $PbCrO_4 \cdot Pb(OH)_2$, betrachtet (K. JABLCZYNSKI, *Chemische Ind.* **31**, 731 [1908]). In schönster Färbung wird das Produkt nach einem Verfahren von LIEBIG und WÖHLER durch Verschmelzen von Chromgelb mit Salpeter erhalten. Doch ist dieser Weg praktisch nicht gangbar. Zur technischen Darstellung behandelt man ein basisches Bleisalz mit neutralem Kaliumchromat (vgl. S. 387). Daß es unzweckmäßig ist, hierzu basisches Bleiacetat zu wählen, ist einleuchtend, weil die teure Essigsäure bei dem Prozeß verlorengeht. Das beste Ausgangsmaterial ist basisches Chlorblei oder Bleiweiß. Letzteres z. B. liefert mit dem Chromsalz zunächst ein Gemisch von neutralem Bleichromat und Bleihydroxyd, die sich dann zu basischem Bleichromat vereinigen. Daß sich der Prozeß tatsächlich so abspielt, kann man an den Farbänderungen während der Operation beobachten. Chromrot ist ausgeprägt krystallinisch. Seine Farbe hängt ganz von der Korngröße ab. Es muß deshalb bei der Darstellung unnötiges Rühren vermieden werden. Stets ist Kochen nötig. Zur Erzielung einer bestimmten Nuance muß man immer mit denselben Flüssigkeitsmengen arbeiten.

In einem Bottich von 2000—3000 *l* Inhalt, der am besten nach unten zu konisch gehalten ist, löst man 28 *kg* Kaliumbichromat in 1000 *l* Wasser und setzt zur Neutralisation 27 *kg* Krystallsoda hinzu. Es ist hierbei zu beachten, daß Kohlensäure entweicht, so daß das Zusetzen langsam und vorsichtig geschehen muß, um ein Überschäumen zu verhindern. Alsdann wird durch Einleiten von Dampf die Lösung zum Kochen gebracht, wobei auch der letzte Rest von Kohlensäure verjagt wird. Hierauf wird eine dünnflüssige Bleiweißpaste hinzugegossen, welche auf einer Naßmühle durch Anreiben von 98 *kg* Bleiweiß in 250 *l* hergestellt ist. Innerhalb der nächsten 10′ färbt sich die Flüssigkeit unter fortdauerndem Kochen dunkelrot bis tiefviolett. Sobald keine Zunahme der Tiefe des Tones mehr eintritt, stellt man den Dampf ab und läßt durch einen Hahn an der tiefsten Stelle des Bottichs das sich rasch absetzende Chromrot ab. Die zurückbleibende hellgelbe Flüssigkeit kann man zum Fällen von Chromgelb oder Zinkgelb benutzen. Man wählt den Bottich mit dem konischen Boden, weil er am bequemsten und raschesten den schweren Chromrotniederschlag zu entfernen gestattet. Selbstverständlich kann man auch einen schräg gestellten Bottich oder an Stelle eines Bottichs auch einen Kupferkessel benutzen. Das Chromrot wird einigemal mit kochend heißem Wasser ausgewaschen. Am besten läßt man es aus dem Fällbottich direkt in einen schon mit kochendem Wasser gefüllten Waschbottich einfließen. Zur Erzielung eines feurigen Tones wird es nach dem ersten Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure aviviert und diese dann nachher auch wieder gut ausgewaschen. Ist das Auswaschen vollendet, so wird filtriert und bei beliebiger Temperatur getrocknet.

Bei Verwendung basischen Chlorbleis kann man sehr dunkle, grobkrystallinische Sorten überhaupt nicht erzielen. Man trägt das Chlorblei-Ätznatron-Gemisch in die kochende Monochromatlösung ein und erhitzt bis zur Vollendung der Reaktion.

Das Chromrot ist wie alle Chromgelb als Wasser-, Öl- und Druckfarbe verwendbar, hat aber den Vorteil gegenüber dem Chromgelb, gegen Alkali unempfindlich zu sein und somit auch als Kalkfarbe dienen zu können. Als Ölfarbe zeichnet es sich durch rasche Trockenfähigkeit aus; gegen Schwefelwasserstoff ist es wie alle Bleifarben empfindlich. Mit Schwerspat wird es direkt selten verschnitten, da hierunter die Tiefe seines Tones, welche es wertvoll macht, leiden würde, es sei denn, daß der Schwerspat mit Teerfarben gefärbt ist. Durch Ausziehen mit Alkohol kann man

diese Verfälschung leicht erkennen. Derartig geschönte Farben findet man im Handel als Zinnoberersatz oder Zinnoberimitation.

In verdünnter Salpetersäure löst sich Chromrot mit klarer roter Farbe (Unterschied von Mennige und Zinnober), mit Schwefelsäure scheidet es Bleisulfat, mit Salzsäure Chlorblei ab. Beim Kochen mit Salzsäure entwickelt es Chlor. Zur Bestimmung des basischen Anteils verfährt man, wie bei Chromorange beschrieben.

Der Verbrauch der Farbe hat in den letzten Jahrzehnten sehr nachgelassen, weil sie relativ teuer ist, namentlich in den dunklen Tönen wenig deckt und gegen äußere Einflüsse empfindlich ist, während zahlreichen jetzt im Handel befindlichen Farblacken diese Mängel — trotz größerer Billigkeit — nicht anhaften.

Pinkcolour-Farben sind zinnsaure Chromoxyde. Man gebraucht sie fast nur in der Fayence- und Porzellanmalerei, kann sie aber auch als Ölfarbe benutzen. Sie werden durch Glühen von Zinnchromat oder Zinnoxyd und Chromoxyd erhalten. Durch lebhaftes Rotglühen von Zinnchromat erhält man rosenrote bis violette Töne. Aus 100 Tl. Zinnoxyd, 37 Tl. Kreide und 1—1½ Tl. Chromoxyd oder 3—4 Tl. Kaliumbichromat ev. unter Zusatz von 1 Tl. Kieselsäure und 1 Tl. Tonerde erhält man nach stundenlangem Glühen und Auswaschen mit salzsäurehaltigem Wasser eine schön rosenrote Farbe.

Braune Chromfarben.

Basisch chromsaures Eisenchromoxyd wird durch Fällung von neutralem chromsauren Kalium mit Eisenvitriol erzeugt. Der Farbstoff hat einen satten braunen Ton, deckt sehr gut, so daß er reichlichen Zusatz von Verschnittmitteln verträgt, und wird als Wasser- und Ölfarbe benutzt. Durch Beimischung von Blau erhält man schöne oliven- und bronzegrüne Schattierungen.

Basisch chromsaures Kupferoxyd. Eine Lösung von 10 Tl. Bichromat in 20 Tl. Wasser wird zum Sieden erhitzt und mit 13,5 Tl. festen Kupferchlorids unter Zusatz von 10 Tl. Krystallsoda (in Wasser gelöst) versetzt. Die Fällung ist beendet, wenn die Kohlensäureentwicklung aufgehört hat. Der Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Die Farbe ist rotbrauner als die des Eisenchromats.

Basisches Manganochromat, Chrombraun, wird durch Fällung von Manganchlorür- oder Manganvitriollösungen in der Siedehitze mit Bichromat erhalten. Die Farbe ist tiefbraun und sehr beständig, besitzt aber den Nachteil, als Ölfarbe außerordentlich rasch zu trocknen, so daß sie gewissermaßen als Sikkativfarbe anzusprechen ist. Sie findet hauptsächlich in der Aquarellmalerei Anwendung.

Im *D. R. P.* 25143 von S. H. COHN, Wörlitz, wird eine sonst nachteilige Eigenschaft der Bleifarben, nämlich durch Schwefelwasserstoff sich zu bräunen oder zu schwärzen, dazu benutzt, Ockernuancen herzustellen. Man läßt Schwefelwasserstoff auf Chromgelb bzw. ein Gemenge von Bleioxychlorid und Kaliumbichromat einwirken. Diese Farben sollen infolge ihrer größeren Deckkraft, ihres Feuers und der Reinheit ihres Tones als Fußbodenfarben die Ockerfarben wesentlich übertreffen und sich besonders durch schnelles und hartes Trocknen auszeichnen.

Grüne Chromfarben.

Die eigentlichen grünen Chromfarben bestehen nur aus Chromoxyd oder Chromoxydhydrat. Sie sind unverwüstliche Farbstoffe, unzerstörbar im Licht, luftbeständig, säure- und alkaliecht, hitzebeständig bis 700°, haben aber trotz dieser vorzüglichen Eigenschaften nicht die Bedeutung im Handel und Gewerbe erlangt, wie diejenigen, welche durch Mischung von Chromgelb und Pariser- oder Berlinerblau erhalten werden. Die letzteren werden infolge ihrer großen Deckkraft, ihres Nuancenreichtums und wesentlich billigeren Preises viel mehr verwendet als die Chromoxydgrün.

Chromoxydgrün, stumpf oder deckend, Cr_2O_3, erhält man durch Reduktion von chromsauren Salzen in der Glühhitze. Man wendet billige Reduktionsmittel, wie Kohle, Schwefel oder Gips, an. Die Reaktionen verlaufen in folgender Weise:

1. $K_2Cr_2O_7 + 2NH_4Cl = Cr_2O_3 + 2KCl + 4H_2O + 2N$. — 2. $K_2Cr_2O_7 + 2C = Cr_2O_3 + K_2CO_3 + CO$. 3. $K_2Cr_2O_7 + S = Cr_2O_3 + K_2SO_4$. — 4. $K_2Cr_2O_7 + CaSO_4 = Cr_2O_3 + K_2SO_4 + CaO + 3O$ (Casalisgrün).

Der Prozeß wird im kleinen in zugedeckten hessischen Tiegeln bei starker Rotglut oder in Schamotte-Reduktionsretorten mit entsprechendem Abzug für die entweichenden Gase vorgenommen. Hauptbedingung ist, daß die Rohstoffe in möglichst fein verteilter Form zur Anwendung gelangen. Sie werden am zweckmäßigsten auf einem Kollergang gemischt. Größere Quantitäten läßt man dann noch durch einen Mahlgang oder eine Schlagmühle laufen. Erhitzung schwefelhaltiger Gemische muß möglichst vermieden werden. Folgende Mischungen geben gute Resultate:

2 Tl. Kaliumbichromat, 1 Tl. Stangenschwefel
5 „ „ 1 „ Schwefelblumen
4 „ „ 1 „ „
3 „ „ 1 „ Holzkohle

3 Tl. Kaliumbichromat, 1 Tl. Salmiak
1 „ „ 3 „ gebrannter Gips
240 „ „ 32 „ Kohle, 10 Tl. Salpeter, 5 Tl. Schwefel, 5 Tl. Salmiak.

Die letztgenannte Mischung wird auf der Sohle eines Flammofens angezündet und nach vollständigem Abbrennen nochmals gelinde geglüht. Bei Beschickung der Tiegel oder Retorten muß man damit rechnen, daß die Masse beim Schmelzen durch die Gasentwicklung blasig wird und anschwillt. Die Tiegel werden starker Rotglut im Flammofen ausgesetzt, und die Reaktion beginnt unter Blasenbildung. Wenn die Gasbildung aufgehört hat, wird die Masse fest, und der Tiegel kann herausgenommen werden. Die lavaähnliche Schmelze springt leicht von der Tiegelwand ab. In allen Fällen bildet das Reaktionsprodukt eine harte, blasige Masse. Sie wird nach sorgfältigem Mahlen mit Wasser lange ausgekocht, gewaschen, abgepreßt, scharf getrocknet und nochmals geglüht. Die Mischungen dürfen kein Eisen, das die Nuance trüben würde, enthalten. Nötigenfalls ist es durch Kochen der Farbe mit verdünnter Salzsäure in Lösung zu bringen. Die Ausbeute beträgt etwa 50% des angewendeten Bichromats.

Man kann Chromoxyd auch auf anderem Wege herstellen, z. B. durch Glühen von Chromoxydhydrat, das man durch Fällen von Chromalaun mit Soda erhalten hat, aber dieses Produkt steht an Farbe und Intensität dem anderen stark nach.

Das Chromoxyd ist ein dunkelgrasgrünes, amorphes, unschmelzbares Pulver, das in Säuren und Wasser unlöslich ist. Es kann als Öl- oder Wasserfarbe benutzt werden; als erstere hat es einen lebhafteren Ton. In der Dekorationsmalerei wird es wenig angewendet, mehr in den graphischen Gewerben (Buch- und Steindruck), wo es besonders zur Herstellung von Wertpapieren, Banknoten u. s. w. dient. Für hitzebeständige Anstriche, wie für Öfen, Lokomotivkessel, Heißwasserreservoire und Maschinenteile, auch für wetterbeständige Anstriche, wie an Zäunen, landwirtschaftlichen Maschinen, Gartenstühlen u. s. w., ist es gut brauchbar. Vielfach wird es auch in der Glas-, Porzellan- und Tonindustrie verwendet, ferner in der Siegellackfabrikation und im Kattundruck. Seiner Härte wegen wird es auch in der Schleifindustrie benutzt.

Verfälscht wird Chromoxyd kaum. Von den grünen Zinnobern, Grünerden u. s. w. unterscheidet es sich schon durch seine Nuance, bestimmt aber durch seine Unveränderlichkeit beim Glühen oder Erwärmen mit Alkalien. Die Wertbestimmung erfolgt durch Aufschließen mit Salpeter und Soda, Abscheidung von Tonerde und Eisen aus der gelösten Schmelze, dann der Kieselsäure nach erfolgter Reduktion mit Salzsäure und Alkohol, und schließlich des Chroms als Hydroxyd, das durch Glühen in Chromoxyd verwandelt wird.

Guignetgrün, Chromoxydgrün feurig oder lasierend, Smaragdgrün, Mittlergrün, Vert de Guignet, Pannetiersgrün, Vert Peletier, Vert virginal, Viridian, wurde 1838 von PANNETIER entdeckt, 1843 von GUIGNET und SALVÉTAT beschrieben (*Bull. Soc. chim. France* **1859**, 4; *Dinglers polytechn. Journ.* **1859**, 152, 191; *Compt. rend. Acad. Sciences* **1859**, 48, 295) und fabrikmäßig zuerst von GILBÉE hergestellt (*Dinglers polytechn. Journ.* **1859**, 152, 191; vgl. SCHEURER-KESTNER, ebenda **1865**, 176, 386). Über die Bildung und Konstitution von Guignetgrün haben L. WÖHLER, *Ztschr. angew. Chem.* **21**, 1600 [1908]; **24**, 484 [1911], und EIBNER, *Farben Ztg.* **15**, 2106 ff. [1910], gearbeitet. Schließlich hat L. WÖHLER, *Ztschr. angew. Chem.* **39**, 13 [1926], festgestellt, daß das Guignetgrün sich vom vorher besprochenen Chromoxydgrün nur durch seine Korngröße — kolloidchemische Erklärung — Oberflächenverminderung durch Kornvergrößerung — unterscheide und sich hieraus der Unterschied, feuriger Ton und Lasureigenschaft statt Deckkraft, erkläre.

Bisher wurde das Guignetgrün erhalten durch Schmelzen von Kaliumbichromat mit Borsäure und Auslaugen der Schmelze mit Wasser. Man nahm die Bildung von Chromborat und nachherige Hydrolyse des Salzes in Chromoxydhydrat und Borsäure an.

Nach WÖHLER (a. a. O.) und seinem *D. R. P.* 397 700 [1923], *Farben Ztg.* **29**, 1615 [1924], dient die Borsäure nur dazu, dem Chromoxydhydrat das nötige Hydratwasser bei der hohen Temperatur zu bieten, und andere Stoffe, wie wasserhaltige Kieselsäure, Salze schwacher Säuren oder Alkalien u. dgl., können sie vertreten. Auch genügt ein Erhitzen im Autoklaven bis 280°. Die Borsäure kann durch Methyl-

alkohol aus der Schmelze ausgezogen werden. Als Ausgangsmaterial dient wasserhaltiges, gefälltes Chromhydroxyd oder Stoffe, aus denen es im Laufe des Verfahrens entsteht.

Durch kräftiges Verreiben im Mörser kann man das leuchtende Guignetgrün in das schmutzig stumpfe Chromoxyd, Ausgangsmaterial, zurückführen.

Nach dem Patentbeispiel werden 500 *g* gepulvertes Chromoxydhydrat (aus Chromalaun durch Ammoniak gefällt) mit 250 *g* Borsäure verrieben und 10^h lang auf 280° im Autoklaven erhitzt. Das Produkt wird einigemal mit Wasser ausgekocht, abgesaugt und getrocknet.

Der bisherige Schmelzprozeß ging etwa folgendermaßen vor sich:

Retorten von etwa 2 *m* Länge und 25 *cm* lichter Weite aus Gußeisen oder Ton, zu viert in einen Ofen gebaut, wurden mit einem innigen Gemisch von 1 Tl. Bichromat und 3 Tl. krystallisierter Borsäure (Überschuß) beschickt. Um ein vorzeitiges Verdampfen der Borsäure (bei Mangel bräunt die Schmelze) zu verhüten, wird die Beschickung erst vorgenommen, wenn die Retorten bereits auf Rotglut erhitzt sind. Die Reaktion geht bei 700–800° vor sich. Nach etwa 15′ sintert die Masse, aus zerplatzenden Blasen entweicht Wasserdampf, nach weiteren 15–20′ ist der Prozeß beendet. Die rotglühende Schmelze wird in weichem Zustande mit eisernen Krücken herausgezogen und zum Erkalten auf Bleche gebracht.

Um die Hitze auszunutzen, werden die Retorten sofort frisch beschickt. Wenn genügend Material – 15–20 Abbrände – angesammelt ist, bringt man es grob zerkleinert in einen Bottich mit eingebautem Siebboden und laugt das Kaliumborat mit Dampf aus. Das Guignetgrün bleibt als frischgrüner Brei zurück, wird filtriert, ausgepreßt und getrocknet. Ausbeute 60–65% vom Bichromat. Die Borsäure sucht man aus Vorlagen bei den Retorten und Waschwässern durch Eindampfen und Ansäuern mit Salzsäure zurückzugewinnen.

Guignetgrün ist ein dunkelsmaragdgrünes, sehr feuriges Produkt; luft- und lichtbeständig, widersteht es den Alkalien und meisten Mineralsäuren. Es findet dieselbe Anwendung wie Chromgrün. Durch Zusatz von Zinkgelb kann man das Feuer des Tones noch erhöhen. Als reine Farbe hat es seiner schlechten Deckkraft wegen wenig Verbreitung, ein Zusatz von Blanc fixe (Permanentweiß) erhöht aber merkwürdigerweise die Deckkraft bedeutend, und was es an Schönheit dabei verliert – es wird bläulich-graugrüner – kann wieder ersetzt werden durch einen Zuschlag von Zink- oder Chromgelb. Analyse s. *Lunge-Berl* **4**, 840.

Als Viktoriagrün kommt ein Gemisch von Guignetgrün mit Zinkgelb und Schwerspat oder Permanentweiß in den Handel; nach GENTELE kann man an Stelle von Zinkgelb pikrinsaures Tonerdezinkoxyd benutzen. Dieses Grün ist in seiner Nuance dem Schweinfurtergrün sehr ähnlich und wird besonders zum Tapetendruck gebraucht.

Permanentgrün, Nürnbergergrün, Mittlersgrün sind andere Namen für ähnliche Mischungen. Man bezeichnet diese Farben häufig als giftfrei, im Gegensatz zu Schweinfurtergrün oder Grünspan.

Man hat wiederholt versucht, durch Bindung des Chromoxyds an Phosphorsäure höhere Ausbeuten an Grün und damit billigeren Herstellungspreis zu erreichen. Trotzdem dies teilweise gelungen ist, haben die nachstehend aufgeführten Farben bisher doch keine größere Verbreitung gefunden.

Arnaudonsgrün wird durch Erhitzen von 128 Tl. Ammoniumphosphat und 149 Tl. Bichromat bis auf 200° und nachheriges Auslaugen mit heißem Wasser gewonnen. Der Ton ähnelt dem des Schweinfurtergrüns und verändert seine Farbe bei künstlichem Licht nicht.

Schnitzersgrün wird durch Schmelzen von 15 *kg* Bichromat mit 36 *kg* krystallisiertem Natriumphosphat und 6 *kg* Weinsäure gewonnen. Die Schmelze, welche bei der Reaktion infolge Kohlensäureentwicklung stark schäumt und zum Schluß braun aussieht, wird mit *konz.* Salzsäure behandelt, worauf sich die grüne Farbe entwickelt; zum Schluß wird die Masse mit kochendem Wasser ausgezogen.

Plessysgrün wird durch Fällung von 10 *kg* Kaliumbichromat, gelöst in 100 *l* kochendem Wasser, mit 30 *l* Calciumphosphatlösung (65 *g* Phosphorsäure in 1 *l* enthaltend) und 5 *kg* Rohr- oder Stärkezuckerlösung erhalten. Der Niederschlag wird nach 24^h dekantiert, gründlich ausgewaschen, filtriert, gepreßt und getrocknet.

Dinglersgrün ist ein Gemenge von Chromoxydphosphat und Calciumphosphat.

Köchlinschromgrün (Türkisgrün) ist eine Verbindung von Chromoxyd mit Kobalt und Tonerde. Man erhält es durch Glühen von 40 Tl. Aluminiumoxydhydrat, 20 Tl. Chromoxyd und 20 Tl. kohlensaurem Kobaltoxydul. Der Farbstoff ist äußerst beständig, wird aber seines hohen Preises wegen nur in der Porzellanmalerei hin und wieder benutzt.

Chrommischgrün, Seiden-, Druck-, Milori-, Amerikaner-, Deck-, Wiener-, Emerald-, Französisch-, Gothaer-, Magdeburger-, Bronze-Ahorn-, Moos-, Mai-, Reseda-, Laub-, Meer-, Myrten-, Natur-, Öl-, Staub-, Pannetiers-, Olivengrün, grüner Zinnober werden gewöhnlich als eigentliche Chromgrüne gehandelt, und mancher Händler weiß überhaupt nicht, daß es andere Chromgrüne als diese gibt. Sie werden hergestellt durch Mischen von gelben Chromfarben mit Pariser- oder Berlinerblau.

Die Mischung kann auf trockenem oder nassem Wege vorgenommen werden. Bei ersterem Verfahren ist darauf zu achten, daß sie sich auf dem Kollergang nicht heiß läuft, was zum Nachdunkeln des Chromgelbs und somit zur Olivfärbung des Grüns Veranlassung geben kann. Dieselbe Gefahr besteht allerdings auch beim Naßmischen, da beim Trocknen höhere Temperaturen zu vermeiden sind. Beim Trockenmischen, aber auch beim Mahlen naßgemischter, getrockneter Grüne kommt Selbstentzündung und Verbrennung vor (RENKWITZ, *Farben Ztg.* 28, 1066 [1923]), wenn das Gemisch durch das Mahlen oder Kollern zu heiß, 200—250°, wird (s. auch R. HALLE, *Farbe und Lack* 1928, 7). Bei gestreckten Mischgrünen oder geringem Zusatz von Blau schwindet diese Gefahr.

Beim Naßmischen kann man die fertigen Farben mit Wasser auf Naßmahlgängen anteigen und zusammenmischen; oder aber man fällt das Chromgelb auf einem gelösten oder suspendierten Niederschlag von Pariserblau aus. Letzteres löst man durch Zusatz von Oxalsäure. Oft dienen auch Schwefel, Blanc fixe, Gips u. s. w. als Substrat.

Bei dem einfachen Naßmischen ist darauf zu achten, daß das Blau frei von anhaftenden Säuren ist; bei der Fällung von Chromgelb auf Blau spielen die ev. geringen anhaftenden Säuremengen keine Rolle.

Da es eine außerordentlich große Farbenskala von Chromgrün gibt, so wird im allgemeinen Trockenmischen bevorzugt. Der Fabrikant hält sich eine Reihe von mit bestimmtem Gehalt von Schwerspat abgestuften Chromgelb, ermittelt im Laboratorium durch Zusatz von Blau das gewünschte Grün und überträgt dann die gefundenen Mischungsverhältnisse ins große. Zum Nuancieren dienen Ruß, gelbe, braune und rote Erdfarben und Mineralfarben (Bronze- und Olivengrün).

HALLE (a. a. O.) gibt auch einige Mischrezepte nach L. BOCK an, wie unter anderen:

	Spritlackgrün	Bronzegrün
Berlinerblau	9 Tl.	1,8 Tl.
Gelb, hell	22,5 „	— „
Normalchromat	34,0 „	47,0 „
Feiner Gips	30,0 „	— „
Rebschwarz	9,0 „	4,5 „
Normalorange	— „	47,0 „

Die Chromgrüne finden als Öl-, Wasser- und Druckfarben Verwendung. Als Ölfarbe weisen sie den feurigsten Ton auf. Sie sind außerordentlich deckkräftig. Es kommen schöne, noch immer deckkräftige Farben in den Handel, welche 90% Schwerspat enthalten. Als Kalkfarben sind sie nicht verwendbar. Die Lichtechtheit ist nicht besonders gut, da das Blau leichter bleicht als das Gelb und so die Grün allmählich gelbstichiger werden. Merkwürdigerweise tritt das Ausbleichen in trockenem Zustande am schnellsten ein, so schnell, daß man schon nach 2stündiger Belichtung in der Sonne merkbare Differenzen konstatieren kann; weniger rasch geht es bei den Ölfarben vor sich, und noch besser halten die Wasserfarben stand. Chromgrüne müssen für ihre Verwendungsart als Wasser- oder Ölfarbe als solche geprüft werden, d. h. man darf sich nicht auf den gleichen Ton der trockenen Farbpulver verlassen, sondern muß die Farben in Öl oder Wasser anreiben, um auf gleiche Nuance richtig prüfen zu können.

Ein Nachteil macht sich bei den Chromgrünen ab und zu geltend, der unter dem Namen Ausblauen bekannt ist. Das leichtere Blau trennt sich dann im Anstrich vom schwereren Gelb, und der Anstrich erscheint fleckig und streifig. Es ist dies manchmal auf ungenügendes Mischen zurückzuführen, kann aber auch an der Sorte oder der Herstellungsart des Blaus liegen. Auch kommt es vor, wenn die Farbe übermäßig mit Schwerspat verschnitten ist.

Zinkgrün, Papageiengrün sind Mischungen von Zinkgelb und Pariserblau. Sie werden in derselben Weise wie die Chromgrün hergestellt. Beim trockenen Mischen kommt es auf äußerst feine Mahlung an. Man benutzt am besten den Kollergang und nachher noch einen Desintegrator.

Die Lichtechtheit der Zinkgrüne ist etwas besser als die der Chromgrüne. Die Kalkechtheit ist aber ebenso gering, trotzdem billige Zinkgrünmarken als Kalkgrün in den Handel kommen. Die Deckkraft ist erheblich geringer, und Ausblauen kommt bei ihnen häufiger vor als bei den Chromgrünen.

Da sich Zinkgelb in Salzsäure und Essigsäure leicht löst, so ist die Unterscheidung von Zinkgrün und Chromgrün leicht. Die Prüfung auf Deckkraft erfolgt wie bei den Chromgrünen durch Vergleichen mit bekannten Mustern. Analyse s. auch *Lunge-Berl.*

Da man durch Mischung von Gelb mit Blau in allen Fällen Grün bekommt, so eignen sich selbstverständlich auch die anderen, unter Gelb angeführten Chromfarben, wie Sideringelb, Barytgelb und Kalkgelb, zur Herstellung von grünen Farben. Im *D. R. P.* 146851 hat sich A. HAAGEN die Herstellung von grünen Eisenchromfarben durch Mischung von Sideringelb und Berlinerblau schützen lassen.

Blaue Chromfarben.

Chromblau entsteht nach G. Bong (*Bull. Soc. chim. France* [2] **29**, 201 [1878]) durch Glühen von 15 Tl. B_2O_3, 15 Tl. Al_2O_3, 20 Tl. $MgCO_3$ und 2 Tl. $BaCrO_4$, nach J. Garnier (*Compt. rend. Acad. Sciences* **111**, 2791 [1890]) durch Schmelzen von 48,62 Tl. K_2CrO_4, 65 Tl. CaF_2 und 157 Tl. SiO_2 im Tiegel.

Chromblau findet fast nur Verwendung zum Färben von Glas oder Porzellan.

Violette Chromfarben.

Chromviolett, auch Chrombronze genannt, ist Chromchlorid, $CrCl_3$ (s. Chromverbindungen, S. 419).

Zinnviolett wird durch Glühen von 100 Tl. Zinnoxyd und 2 Tl. Chromoxyd hergestellt und in der Porzellanmalerei sowie im Papierdruck gebraucht.

Chromschwarz.

Chromkupferschwarz wird durch Glühen von chromsaurem Kupferoxyd bei Luftzutritt und Behandeln der geglühten Masse mit kochender Salzsäure als glänzendschwarze Körperfarbe gewonnen. Es wird im Zeugdruck verwendet.

Statistisches. In Deutschland existieren etwa 40 Chromfarbenfabriken, welche über das ganze Land zerstreut, am zahlreichsten aber im Westen vertreten sind. Als Konkurrenzländer kommen hauptsächlich England, Frankreich, Amerika in Betracht, dann Belgien, Italien, Österreich, Ungarn, Tschechoslowakei. Die meiste Verwendung findet das Chromgelb, u. zw. hauptsächlich, weil es nicht nur als Gelb, sondern als Grün in Mischung mit Blau gebraucht wird. Chromgrün wird nach dem Gelb am stärksten gehandelt, ihm folgt Zinkgrün. Chromorange und Zinkgelb werden weniger gebraucht, Chromrot noch seltener, und die übrigen Chromfarben kommen nur für Spezialzwecke in beschränktem Maße zur Verwendung.

Einfuhr von Chromfarben:

	1913	1924	1925	1926	1927
Menge in *kg* .	50 500	13 100	9200	11 200	8000
Mark	40 000	10 000	8000	10 000	8000

Ausfuhr von Chromfarben:

	1913	1924	1925	1926	1927
Menge in *kg* .	2 569 400	1 264 400	1 219 100	1 325 100	1 154 000
Mark	1 977 000	1 211 000	1 380 000	1 523 000	1 420.000

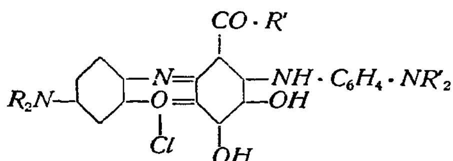
(ohne Berücksichtigung der Chromgrüne).

Der Durchschnittswert von 100 *kg* des Ausfuhrgutes betrug 1913 M. 76,94, 1927 M. 123,–.

Literatur: Zerr-Rübencamp, Handbuch der Farbenfabrikation. Steinkopf & Springer. – J. G. Gentele, Lehrbuch der Farbenfabrikation. Herausgegeben von A. Buntrock, Bd. II, Die Mineralfarben. Vieweg & Sohn. – Die Mineralfarben von Fr. Rose. Otto Spamer. – Gmelin-Kraut, Handbuch der anorg. Chemie, Bd. IV, 2 Blei. Verlag Winter, Heidelberg. *Kalkow.*

Chromfarbstoffe sind Beizenfarbstoffe für den Kattundruck mit Chromacetat; die mit -w- versehenen dienen auch als Nachchromungsfarbstoffe für Wolle, die mit -s- auch für Seide.

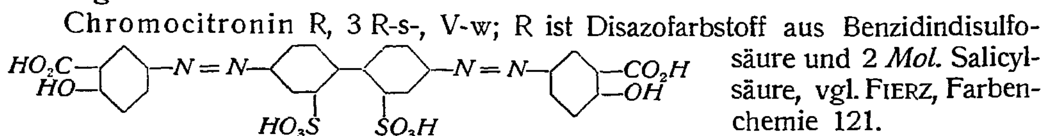
Von *Durand* sind:



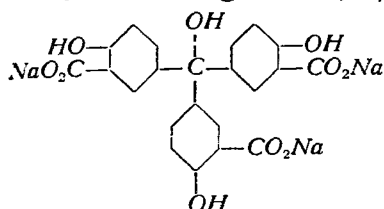
Chromacetinblau S, 1906 von H. Lorétan durch Einwirkung von aromatischen Diaminen auf Gallocyanin erhalten (*D. R. P.* 189 940, 189 941), dunkelgrünes Pulver; die Färbung ist mit Chlorat ätzbar.

Chrom-azurin DN, E, G, GR, ähnlich Brillantdelphinblau; Chromdunkelbraun 2 RN, 3 R; Chromechtphosphin B, R; Chromechtxanthin 2 R, -w, s-; Chromgranat B.

Chromocitronin R, 3 R-s-, V-w; R ist Disazofarbstoff aus Benzidindisulfosäure und 2 *Mol.* Salicylsäure, vgl. Fierz, Farbenchemie 121.



Chromorange DH-w, s-; Chromorhodin B, 2 B-w, s-.

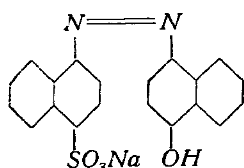


Chromviolett CB doppelt, C 3 B, CG, das Natriumsalz der Aurintricarbonsäure, 1889 von SANDMEYER durch Einwirkung von Formaldehyd auf eine Lösung von Salicylsäure in *konz.* Schwefelsäure erhalten (*D. R. P.* 49970). Schokoladenfarbiges Pulver, in Alkohol unlöslich.

Von *Geigy*: Chrombraun 2 G, RVV; Chromechtdruckrot G; Chromgrau N und Chromviolett, ist gleich CG (*Durand*).

Von der *I. G.*: Chromblau R, ist gleich Azochromblau, Bd. **II**, 23.

Chrombraun RO, 1878 von CARO aufgefundener saurer Azofarbstoff aus



Naphthionsäure und α-Naphthol. *D. R. P.* 5411 und 87003 (*Friedländer* **1**, 358 und **4**, 1024), in Wasser und Alkohol löslich. Die Färbung auf Wolle ist zwar ziemlich lichtecht, wird aber so mangelhaft gleich, daß sie für Modefarben überhaupt ungeeignet ist. Durch Nachchromen entsteht ein volles Braun.

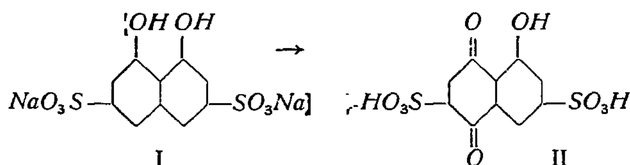
Chrombrillantscharlach GD Teig, 1911; Chromcarmin A, B, 3 B-w-; Chromgelb DF, DF extra gleich Alizaringelb G, Bd. **I**, 209; Chromorange GR Pulver; Chromschwarz CKW; Chromtürkisblau. *Ristenpart.*

Chromgerberei, Chromleder s. Gerberei.

Chromleder-Farbstoffe (*Ciba, Geigy, I. G.*) dienen zum Färben chromgarer Felle. Vertreter sind Chromlederschwarz F (*Ciba*), Chromlederbraun O und OB, 1911, Azofarbstoffe, Chromlederschwarz und Chromledertiefschwarz (*Geigy*) und Chromlederbordeaux B_2 X, -gelb GX, R, RR, -lichtblau G, -orange RF und -schwarz A *konz.* (*I. G.*). *Ristenpart.*

Chromlegierungen. Chrom kommt als Legierungsbestandteil außer bei Eisen (s. d.) und Stahl im wesentlichen in Betracht bei Legierungen mit Nickel für Thermoelemente und Widerstandsdrähte, wobei aber der Nickelgehalt vorherrscht (s. Nickellegierungen). Wesentlich ist der Chromgehalt ferner in den Stellitlegierungen (s. Stellit). Über Ferrochrom s. Ferrolegierungen. *E. H. Schulz.*

Chromogen I (*I. G.*), das saure Natriumsalz der Chromotropsäure. *D. R. P.* 67563 und 77552 (*Friedländer* **3**, 460, **4**, 1065), ein schmutzigweißes Pulver, zieht auf Wolle aus der schwach bräunlichen wässerigen Lösung auf Zusatz von Glaubersalz und Schwefelsäure gut gleich und farblos auf und gibt beim Nachbehandeln mit Kaliumbichromat ein echtes Braun, den Chromlack der Juglondisulfosäure (Formel II). *Ristenpart.*



Chromogene, chromophore Gruppe s. unter Farbstoffe.

Chromogenfarbstoffe (*I. G.*) sind saure Azofarbstoffe, deren Färbung beim Nachchromen echter wird. Das Färbebad wird mit 10% Glaubersalz und 3–5% Essigsäure angesetzt, bei 50° eingegangen, langsam zum Kochen getrieben und nach $^1/_2$stündigem Kochen 1–2% Schwefelsäure nachgegeben. Nach einer weiteren $^1/_2{}^h$ setzt man Kaliumbichromat, $^1/_3$ des Farbstoffs, zu und kocht noch $^3/_4{}^h$.

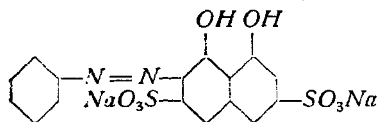
Die D-Marken sind für den Druck bestimmt und sowohl mit Chlorat als auch mit Hydrosulfit NF ätzbar.

Die Färbungen sind wasser-, alkali-, säure-, licht-, schwefel-, walk- und dekaturecht. Hierhin gehören: Chromogen-azurin B, 1923, BLD, 1924; -blau R,

1922; -cyanin R, 1924; -grün B. 1924; -indigo B, R, 1924; -marineblau R, 1927; -rot B, BD, 1922; -schwarz ET, 1921; EToo spezial 1927, läßt Baumwolleffekte weiß; -violett B, 1912, 3 R, 1922. *Ristenpart.*

Chromon ist eine Legierung aus 75% Eisen und 25% Chrom, die in Amerika für Schutzrohre von Thermoelementen beim Gebrauch in Metallschmelzen angewendet wird. *E. H. Schulz.*

Chromotrope (*I. G.*) sind saure Azofarbstoffe, die sich größtenteils von der Chromotropsäure als Azokomponente ableiten. Sie sind rot- bis graubraune Pulver, die in direkter saurer Färbung auf Wolle gut gleich färben und ein Rot bis Violett von guter Licht-, Wasch-, Säure- und Schwefelechtheit ergeben. Sie sind die ältesten Vertreter der Chromentwicklungsfarbstoffe, indem sie, mit Kaliumbichromat nachbehandelt, ein Blau und Schwarz von guter Licht- und Walkechtheit ergeben. Letztere wird noch durch Milchsäurezusatz erhöht. Die Farbstoffe sind billig und werden viel auf Stückware gefärbt. Hierhin gehören die von KUZEL 1890 erfundenen Marken 2 R aus Anilin, *D. R. P.* 69095 (*Friedländer* 3, 588; *Möhlau-Bucherer* 148), und 6 B aus p-Aminoacetanilid als Diazokomponente, *D. R. P.* 75738 (*Friedländer* 4, 742).



Die F-Marken leiten sich abweichend nicht von der Chromotropsäure als Azokomponente ab, sondern die Marke FB von der Naphtholsulfosäure NW und die Marke F 4 B von der 1-Naphthol-5-sulfosäure; Diazokomponente ist in beiden Fällen die Naphthionsäure. Sie sind gleich Azochromblau R und B (Bd. II, 23) und schließen sich in ihren Eigenschaften eng an die übrigen Chromotrope an, sind aber billiger.

Chromotropblau A, A extra, 1923, und AGL (*I. G.*) sind beizenziehende Azofarbstoffe aus den Jahren 1903—1905. Sie werden wie die Chromotrope auf Wolle gefärbt. *Ristenpart.*

Chromotropsäure s. Naphthalinabkömmlinge.

Chromoxan-Farbstoffe (*I. G.*) sind beizenziehende Triphenylmethanfarbstoffe für Wolle. Sie werden nach dem Nachchromungsverfahren gefärbt, zeichnen sich durch vorzügliche Pottingechtheit aus und eignen sich auch für den Vigoureux- und Kattundruck mit Chromacetat. Hierhin gehören:

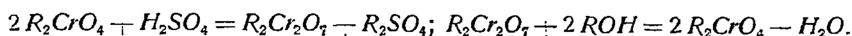
Chromoxanazurol BD Pulver, 1921, für Kattundruck; -brillantviolett BD, SB, 1921, SR, 1925; -reinblau B, 1923, ist gleich Eriochromazurol B, BLD, 1924, für den Kattundruck; -rotviolett R; -violett B, 1909. *Ristenpart.*

Chromstahl s. Eisen.

Chromverbindungen. Das Chrom tritt in seinen Verbindungen 2-, 3- und 6wertig auf. Die Salze, die sich vom 2- und 3wertigen Chrom ableiten, mit den normalen Kationen $Cr^{\cdot\cdot}$ und $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, sind weitgehend hydrolytisch dissoziiert und neigen außerordentlich zur Komplexbildung (s. u.), indem sie z. B. Wasser in verschiedenen Mengen fest binden. Die Chromo-(2)-salze sind sehr unbeständig, beständiger sind die Chromi-(3)-salze, während die vom 6wertigen Chrom sich ableitenden Verbindungen am beständigsten sind und die technisch wichtigsten Produkte enthalten.

Das Chrom-(6)-oxyd, Chromtrioxyd, zeigt saure Eigenschaften und führt den Namen Chromsäure, richtiger Chromsäureanhydrid. Von diesem Oxyd leiten sich Salze vom Typus R_2CrO_4 ab; sie werden Monochromate oder kurz Chromate genannt und sind isomorph mit den Sulfaten; sie sind gelb gefärbt und führen in der Technik auch den Namen gelbchromsaure Salze. Neben ihnen bestehen noch Salze vom Typus $R_2Cr_2O_7$; diese sind gelbrot bis rot gefärbt und werden rotchromsaure, doppeltchromsaure, saure chromsaure Salze oder Bichromate genannt. Die Bezeichnung saure chromsaure Salze ist falsch, da diese eigentlich nur den primären Salzen zusteht und demnach dem Typus $RHCrO_4$ entsprechen müßte. Chromsaure Salze dieser Art sind nicht bekannt.

Die Bichromate sind Salze der Dichromsäure, $H_2Cr_2O_7$, die nicht im freien Zustande bekannt ist. Sie werden aus den Monochromaten durch Zusatz von Säure (auch CO_2) erhalten und sind durch Zusatz von Alkalien wieder in diese zurückzuverwandeln:



$$2\,R_2CrO_4 + H_2SO_4 = R_2Cr_2O_7 + R_2SO_4;\quad R_2Cr_2O_7 + 2\,ROH = 2\,R_2CrO_4 + H_2O.$$

Neben dem Oxyd des Typus MeO_3 bildet das Chrom entsprechend der 3wertigen Stufe gegen Sauerstoff ein Oxyd vom Typus Me_2O_3, das gewöhnliche Chrom-(3)-oxyd. Wie $Al(OH)_3$ besitzt auch das entsprechende Chromhydroxyd $Cr(OH)_3$ amphoteren Charakter. Es bildet einerseits mit starken Basen Salze, in denen es sauren Charakter (Chromite), andererseits mit starken Säuren Salze, in denen es basischen Charakter (Chromisalze) besitzt. Die Chromisalze zeigen große Ähnlichkeit mit den Salzen des Aluminiums und Eisens. Wie diese Metalle zeigt das Chrom die Fähigkeit zur Bildung isomorpher Doppelsulfate des Alauntypus, $Me(SO_4)_2R \cdot 12\,H_2O$. Entsprechend den im periodischen System benachbarten Elementen *Fe, Co, Ni* hat das Chrom in seiner 3wertigen Stufe größte Neigung zur Komplexsalzbildung, eine Eigenschaft, die das eigenartige Verhalten wasserhaltiger Chromisalze (s. d.), speziell des Chromchlorids und Chromisulfats, erklärt.

Komplexverbindungen mannigfachster Art stellen auch die Chromiammine dar, die von FRÉMY 1858 entdeckt, von JÖRGENSEN und in neuerer Zeit von WERNER und besonders von PFEIFFER systematisch untersucht wurden (vgl. WERNER, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, Braunschweig). Spezielle Beachtung verdienen die bei den Chromiamminen beobachteten Isomeriefälle, über die eine Übersicht von PFEIFFER (*Ztschr. anorgan. Chem.* 58, 317 [1908]) gegeben wurde.

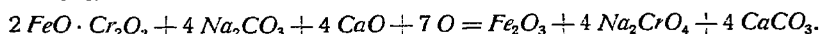
Die große Verwandtschaft des Chroms mit Eisen und Aluminium zeigt sich auch in der Natur. Die wichtigste natürlich vorkommende Chromverbindung ist der Chromeisenstein oder Chromit, ein Mineral der Spinell-Magnetit-Gruppe.

Außer den Oxyden des Typus MeO_3 und Me_2O_3 bildet das Chrom noch ein Oxyd, das der 2wertigen Stufe gegen Sauerstoff entspricht, CrO, Chrom-(2)-oxyd oder Chromooxyd. Chrom verhält sich also auch hier wie die ihm im periodischen System benachbarten Elemente. So gibt das Chromosulfat wie die entsprechenden Sulfate des *Va, Mn, Fe, Co, Ni* isomorphe Doppelsulfate der Reihe: $R_2SO_4 \cdot MeSO_4 \cdot 6\,H_2O$. Chromosalze entstehen aus Chromiverbindungen durch Reduktion, z. B. mit Zink oder elektrolytisch (s. Darstellung von Chromochlorid, MC TAYLOR, *A. P.* 1 369 204 [1919]). Sie sind in wasserfreiem Zustande vielfach weiß, die Salze starker Säuren blau, schwacher Säuren gelb, braun oder rot. Chromoverbindungen können zur Absorption von Sauerstoff aus Gemischen mit Stickstoff, Wasserstoff u. s. w. verwendet werden (z. B. Chromoacetat), haben aber keine technische Bedeutung.

Von den zahlreichen Chromverbindungen sind nur wenige durch technische Brauchbarkeit ausgezeichnet. Ihrer Bedeutung entsprechend sollen zunächst die Verbindungen der Chromsäure behandelt werden, daran anschließend die weniger wichtigen Chromiverbindungen, die fast durchweg aus den Chromaten dargestellt werden.

A. Alkalibichromate und Chromsäure.

Darstellung. Ausgangsmaterial ist stets der Chromeisenstein, Chromit (s. Chrom), der in idealer Zusammensetzung die Formel $2\,FeO \cdot Cr_2O_3$ hat, während in Wirklichkeit stets ein Teil des Eisens durch Chrom, ein Teil des Chroms durch Eisen ersetzt ist. Die Verarbeitung des Minerals erfolgt durch oxydierende Röstung bei Gegenwart von Soda und Kalk, die sich durch folgende Reaktionsgleichung ausdrücken läßt:



$$2\,FeO \cdot Cr_2O_3 + 4\,Na_2CO_3 + 4\,CaO + 7\,O = Fe_2O_3 + 4\,Na_2CrO_4 + 4\,CaCO_3.$$

Endprodukt der Reaktion ist also Natriumchromat, wenn man mit Soda, Kaliumchromat, wenn man mit Pottasche verschmilzt. Der Zusatz von Kalk hat in erster Linie den Zweck, dem Röstgut eine poröse Beschaffenheit zu geben, so daß die zur Oxydation nötige Luft genügenden Zutritt zu der Mischung hat. Doch

beteiligt sich der Kalk in gewisser Menge an der Reaktion, indem er in Calciumchromat übergeht. Ohne den Kalkzuschlag würde das Alkalicarbonat bei der zur Röstung erforderlichen Temperatur ganz oder doch teilweise zum Schmelzen kommen, die Erzteilchen einhüllen und der Oxydation entziehen. Es kommt dann zur Bildung von Knollen. BOGITSCH (*Compt. rend. Acad. Sciences* **178**, 2252 [1924]) stellte fest, daß in der ersten Stunde bei 900° schon 97% des Erzes oxydiert sind (in den ersten 15′ schon 80%). Die zweite Stunde erhöht die Ausbeute nur um 0,5%. Während man früher Kaliumchromat als Erstprodukt herstellte, bevorzugt man jetzt ganz allgemein die Ersthersteilung von Natriumchromat. Dieses Salz läßt sich leicht in das entsprechende Bichromat verwandeln, aus welchem durch doppelte Umsetzung mit den entsprechenden Chloriden das Kalium- oder das technisch unbedeutende Ammoniumbichromat gewonnen werden kann. Auf diese Weise spart man die früher bei der direkten Darstellung von Kaliumchromat aufgetretenen Verluste an Kali durch Verflüchtigung bei hoher Temperatur und durch Aufschluß des Ofenmaterials, wodurch auch die Haltbarkeit des Ofens erhöht wird.

Als Öfen braucht man für den Röstprozeß: 1. Handöfen mit direkter Feuerung oder Halbgasfeuerung mit Rekuperator bzw. Generatorgasfeuerung nach dem Regenerativsystem; 2. Telleröfen mit Regenerator; 3. Drehrohröfen mit Gas-, Kohlenstaub- oder Ölfeuerung.

Die Handöfen, welche viel Arbeitskraft und Brennmaterial erfordern und oft ein ungleichmäßiges Röstprodukt ergeben, sind nur wenig mehr im Gebrauch. Besonders den Bemühungen L. WICKOPS (s. *Chem.-Ztg.* **1928**, 809) ist es zu verdanken, daß sie durch rotierende Telleröfen ersetzt wurden, während Drehrohröfen, auch von WICKOP empfohlen, wie sie in der Zementindustrie üblich sind, erst seit 1913 in der Chromindustrie Verwendung finden. Sie sind für diese durch das *A. P.* 1 081 625 von J. H. PAYNE, Virginia, geschützt. Um ihre Durchbildung für den Chromatbetrieb hat sich die Firma ZAHN & CO., G. M. B. H., Berlin, verdient gemacht. Sie arbeiten ganz mechanisch, bieten aber nur für sehr große Produktionen Vorteile, weshalb sie in Deutschland bislang nur wenig Verwendung finden.

Wir schildern in den folgenden Abschnitten: I. Die Darstellung des Natriumchromats, II. Die Darstellung des Natriumbichromats, III. Die Darstellung des Kaliumbichromats, wie sie in einem modernen Betriebe erfolgen, IV. Die Darstellung der Chromsäure, V. Abänderungsvorschläge der beschriebenen Verfahren. Daran schließen sich die Eigenschaften der Endprodukte und ihre Verwendung.

I. Darstellung des Natriumchromats.

1. Ausführung des Röstprozesses. Der Chromeisenstein enthält 40—65% Chromoxyd, im Mittel etwa 50%. Unter einem Gehalt von 47% eignet er sich nicht zur Fabrikation, weil dann die Leistungsfähigkeit der Öfen stark reduziert wird und die Zusätze von Kalk und Soda relativ vergrößert werden müßten. Das Mineral kommt in Stücken von Faust- bis Kopfgröße, seltener in gepulvertem Zustande in den Handel. Vor der Verarbeitung muß es sorgfältigst getrocknet werden, damit man es darauf genügend gut zerkleinern kann. Lufttrocknung genügt nicht zur Verjagung sämtlicher Feuchtigkeit. Es ist vielmehr künstliche Trocknung notwendig. Man kann sich hierzu einer Darre bedienen, welche durch die Abgase der Ofenzugkanäle erhitzt wird oder auch direkt auf dem Ofen angebracht ist. Auch Rückdampf wird benutzt, der durch eine Pfanne mit doppeltem Boden geleitet wird. Die Härte des Erzes ist ohne wesentlichen Einfluß auf die Ausbeute. Dagegen ist die Zerkleinerung von größter Wichtigkeit, weil das Erz umso besser aufgeschlossen wird, je feiner gemahlen es ist. Grobgepulvertes Erz verläßt den Ofen zum größten Teil unaufgeschlossen.

Die Stücke werden zunächst in einem Steinbrecher (Backenbrecher) vorzerkleinert und dann in einer Kugelmühle gemahlen. Die Kugelmühlen sind entweder sieblos mit Windsichtung oder mit

Bronzegewebe Nr. 130 (130 Maschen auf 1 Zoll englisch) bespannt. Reicht die Leistungsfähigkeit der Mühlen auch für ein feineres Mahlgut aus, so wendet man Drahtgewebe Nr. 160 oder auch Nr. 180 an. Bei der Bespannung ist zu beachten, daß die Holzrahmen auf der Höhe des Fangbleches zusammenstoßen, weil sich an dieser Stelle viel Mahlgut ansammelt, das das feine Gewebe sehr bald durchscheuern würde. Ist das Erz nicht völlig trocken, so setzt sich das Gewebe sehr bald zu. Um dies zu verhüten, sind Abklopfvorrichtungen anzubringen. Der ordnungsgemäße Zustand der Mühlen ist täglich zu revidieren.

Der Kalk soll gut ausgebrannt sein und wird auf einer Kugelmühle auf gleiche Feinheit wie das Chromerz gemahlen. Soda kommt bereits aus den Sodafabriken in entsprechender Feinheit.

Die 3 Materialien werden etwa im Verhältnis 100 *kg* Chromeisenstein (50% Cr_2O_3), 110—115 *kg* Kalk, 68—75 *kg* Soda gemischt. Vorteilhaft setzt man der Mischung noch etwa 20 *kg* getrockneten Abfallschlamm aus der Laugerei (S. 408) zu. Dieser Zusatz dient gleich dem Kalk zum Lockern des Röstgutes und ersetzt ihn teilweise. Das in ihm enthaltene Chrom wird mitaufgeschlossen. Die Mischung soll möglichst innig sein. Sie erfolgt in Mischtrommeln, in denen man etwa 15 Holzkugeln (⌀ 150 *mm*) rotieren läßt, oder in Schneckenmischern, worauf das Mischgut durch Transportschnecken den Silos im Ofenraum zugeführt wird.

Die oxydierende Röstung muß bei einer Temperatur von 1000—1300° durchgeführt werden. Man hat daher für die Zuführung genügender Mengen hoch vorgewärmter Luft zu sorgen. Der Röstprozeß erfolgt, wie erwähnt, in Handöfen, Telleröfen oder Drehrohröfen.

a) Handöfen. Diese haben eine Herdfläche von 7—9 *m* Länge und 2—3 *m* Breite. Öfen mit größerer Herdfläche eignen sich weniger gut, da die gleichmäßige Durcharbeitung der Charge zu schwierig ist und an die Bedienung durch das Hantieren mit dem schweren Gezäh zu große Anforderungen stellt. Oft ist die

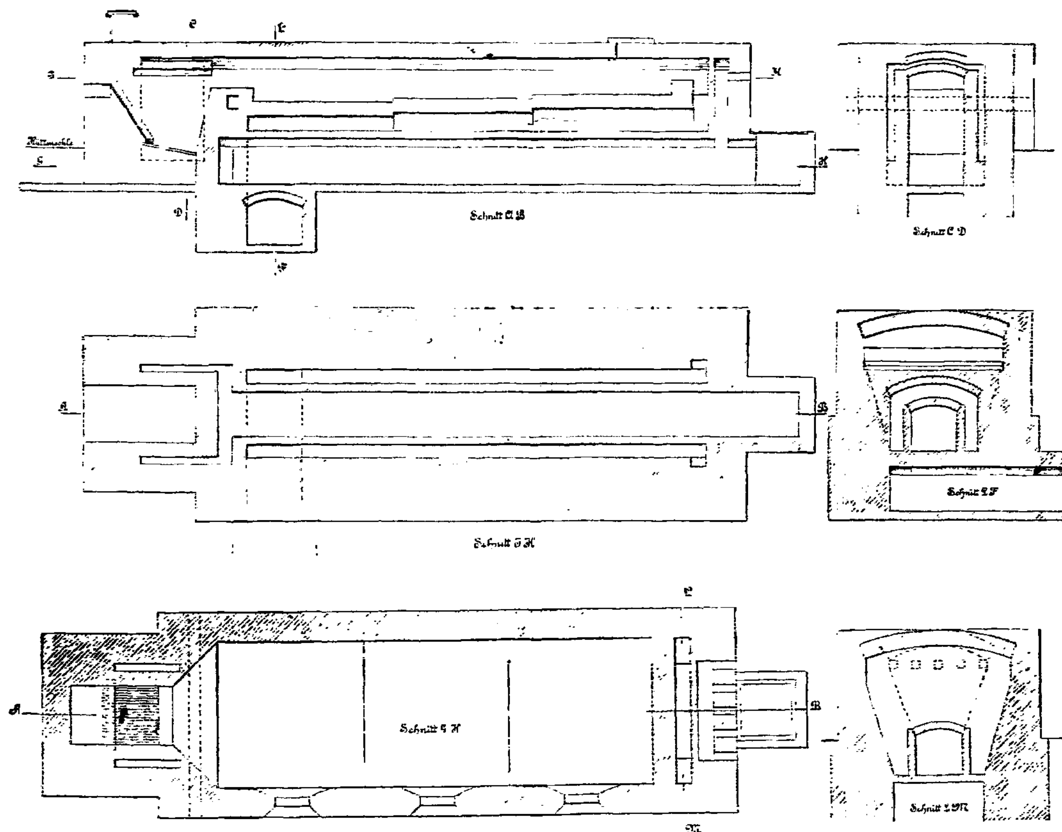


Abb. 119—124. Ofen für Chromatdarstellung.

Herdfläche in drei terassenförmig übereinanderliegende Teile, in den Vor-, Mittel- und Hauptherd geteilt. Zu jedem Teil führt eine Arbeitsöffnung, die durch eine in Eisen gefaßte Schamotteplatte verschlossen ist. Diese Vorsatzplatten hängen in Ketten, die über Rollen laufen und durch Gegengewichte ausbalanciert sind.

Eine Konstruktion des Ofens nach dem Rekuperativsystem zeigen die Abb. 119–124 auf S. 403.

Das Heizgas wird hier in einem nach Art der BOETIUS-Gaserzeuger gebauten Generator hergestellt, welcher sich zum Feuern mit Steinkohlen oder mit Koks, wie auch mit einem Gemisch beider eignet. Bei diesem Ofen ziehen die Gase, nachdem sie den Herd passiert haben, durch den Fuchs nach unten, wenden dann gleich unter der Herdsohle zurück und umspülen einen aus feuerfestem Material gebauten Kanal, durch den die zu erwärmende Luft eintritt. Dieser Kanal teilt sich im vorderen Teile des Ofens und steigt an den beiden Seiten des Feuerungsraumes in die Höhe. Über der Wölbung des Feuerungsraumes vereinigen sich die beiden Teilkanäle wieder und treten durch einen Schlitz über der Feuerbrücke in den Ofen, wo sich die heiße Sekundärluft mit dem Generatorgase mischt. Der hier beschriebene Ofen kann in 24^h 900–1000 *kg* Chromeisenstein verarbeiten. In diesem Falle sind die Abgase noch so heiß, daß sie weitere Verwendung zum Einengen von Chromatlaugen sowie zum Trocknen von Chromerz oder von Chromatsalzen finden können. Die Arbeit des Röstens in diesem sowie in allen Handöfen anderer Konstruktion ist die gleiche.

Die abgewogene Beschickung wird durch eine Öffnung, die sich über der hintersten Herdsohle im Deckengewölbe befindet, eingefüllt. Die Öffnung wird durch eine Schamotteplatte verschlossen, welche bei Füllung zur Seite geschoben wird. Die Größe der Beschickung hängt davon ab, ob der Chromit längere oder kürzere Zeit zum vollständigen Aufschließen erfordert. Während in dem weiter unten zu beschreibenden Tellerofen die Charge durchgängig 8^h im Ofen bleibt, braucht sie, je nach Verhältnis 12–15, oft auch noch mehr Stunden im Handofen. Je kleiner die Charge ist, desto kürzere Zeit darf sie im Ofen bleiben, um das verlangte Tagesquantum leisten zu können, und desto geringer ist auch die die Herdsohle bedeckende Schicht des Röstgutes. Nachdem die Partie auf den Vorherd gebracht und die Füllöffnung wieder verschlossen ist, wird die Masse auf der Herdsohle gleichmäßig ausgebreitet. Das Röstgut bleibt hier 4^h liegen und wird durch die darüber hinstreichenden Gase vorgewärmt. In dieser Zeit wird es 1–2mal mit einem spatelartigen Instrument umgeschaufelt und mit einem anderen, in Form einer Harke ausgebildeten Werkzeug wieder geebnet. Nach Verlauf der 4^h wird die Partie auf den Mittelherd geschoben und hier in gleicher Weise ausgebreitet. Sodann wird der Vorherd wieder mit einer neuen Charge beschickt. Auf dem Mittelherd wird die etwa 10–12 *cm* hoch lagernde Masse mehrfach gewendet und durchgeharkt, so daß alle Teile möglichst mit den Heizgasen in Berührung kommen, und nach weiteren 4^h in gleicher Weise auf den Hauptherd gebracht. Hier ist naturgemäß das Röstgut der größten Hitze ausgesetzt, und auf diesem Herde muß die größte Arbeit geleistet werden. Mindestens jede halbe Stunde wird die Partie einmal umgekehrt oder durchgeharkt und der an der Feuerbrücke liegende Teil auf das hintere Ende des Hauptherdes gebracht und umgekehrt. Diese Arbeiten müssen immer verhältnismäßig schnell erledigt werden, damit durch die geöffneten Arbeitstüren während dieser Zeit nicht zu viel kalte Luft in den Ofen eintreten kann. Es muß ferner dafür gesorgt werden, daß alle Teile des Röstgutes möglichst gleichmäßig der Wirkung der Feuergase ausgesetzt werden. Den Fortgang der Oxydation überwacht man durch Abkochen einer Probe von einigen Grammen des gepulverten Röstgutes mit roher Salzsäure. Man erkennt leicht, wie die Röstung fortschreitet, denn je mehr Chromit übergeführt wurde, desto geringer ist der in der Salzsäure unlösliche Rückstand. Ist die Partie fertig durchgeröstet, so wird sie durch die Arbeitsöffnung des Hauptherdes mit passenden Instrumenten in einen oder mehrere eiserne Wagen gezogen und zur Abkühlung und Weiterverarbeitung weggebracht.

Das Röstgut soll eine zusammengesinterte, leicht zerbröckelbare Masse von schwarzgrünem Aussehen und von kleinen gelben Punkten, aus Natrium- und Calciumchromat bestehend, durchsetzt sein. Ist das Röstgut sandig und von bräunlicher Farbe, so hat es an Hitze oder an Oxydationsluft gefehlt. Besteht es dagegen

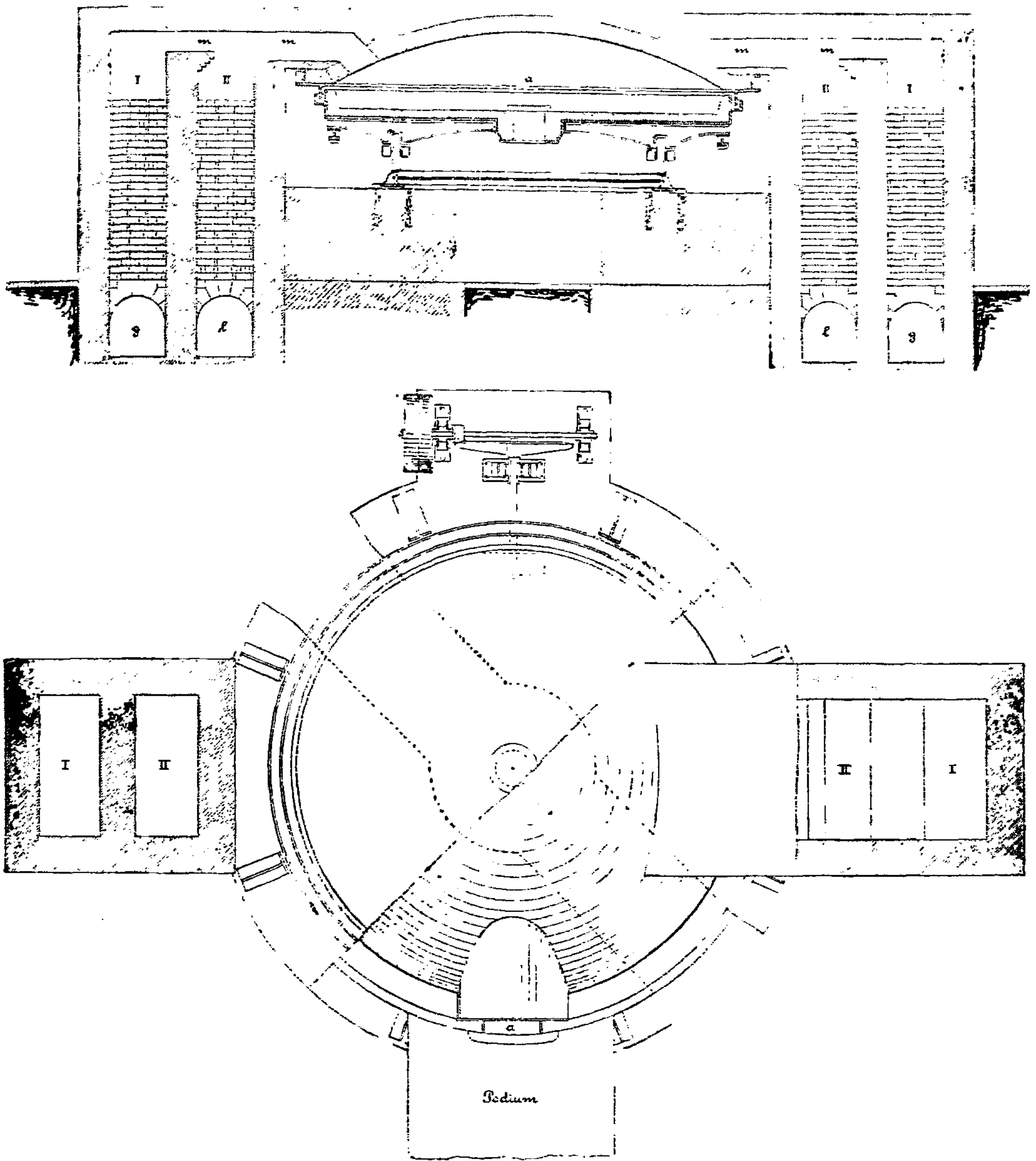


Abb. 125 und 126. Rotierender Tellerofen für Chromatdarstellung.

aus harten, zusammengeschmolzenen Klumpen, so hat das Röstgut zu viel Hitze bekommen, oder es hat zur Auflockerung an Kalk gefehlt.

b) Telleröfen. Vorteilhafter, durch Ersparung an Arbeitslohn und Brennmaterial sowie durch Herstellung eines Röstgutes von sehr gleichartiger Beschaffenheit, arbeitet man mit rotierenden Telleröfen, die von Mc Tear konstruiert wurden. Bei ihnen wird der Herd durch einen runden, tellerartigen Boden aus Gußplatten gebildet, der mit einem 45 *cm* hohen Rande versehen und mit feuerfestem Material ausgemauert ist (Abb. 125 und 126). Dieser Teller ruht auf einem Gestell von 6—9 strahlenförmig angeordneten Trägern, die an der unteren Seite ein Radgestell führen, in welchem ein starkes Gußrad nach Art der Eisenbahnräder läuft. Die 6—9 Räder laufen auf einem ringförmigen Schienenkranz, der auf festem Fundament genau horizontal gelagert ist. Der Teller hat ferner an seiner unteren Seite einen konzentrischen Zahnkranz, durch welchen er mittels eines besonderen maschinellen Antriebes

in langsame Umdrehung versetzt werden kann. Als Widerlager für das den Ofen abschließende Gewölbe, welches die Form einer Kalotte hat, ist ein besonderer konzentrischer Kranz aus Gußeisen angeordnet, welcher auf 8 Stützen ruht, die im Grundriß (Abb. 126) durch ihre Grundplatten markiert sind. Die Verbindung zwischen Gewölbe und Teller wird durch einen an die Unterlage des Gewölbes angegossenen Ring, der in eine mit dem Tellerrande verbundene Gußrinne eintaucht, bewerkstelligt. Diese Rinne ist mit trockenem Sand angefüllt; hierdurch wird ein Verschluß herbeigeführt, der das Eindringen von kalter Luft in den Ofen verhindert. Je nach der Konstruktion der zu dem Ofen verwendeten Feuerungsanlage hat das Gewölbe je 1 oder 2 Öffnungen für Ein- und Austritt der Feuergase. Außerdem hat es eine Öffnung zur Einführung der Charge und eine Arbeitstür. Zur Beheizung kann man die verschiedenartigsten Gaserzeuger anwenden. Die beste Befeuerung eines großen rotierenden Ofens ist eine Anlage nach dem SIEMENS-Regenerator-Prinzip.

Eine derartige Einrichtung ist in der Abb. 125 veranschaulicht. Zwei Wärmespeichersysteme sind einander gegenüber auf einer durch den Mittelpunkt des Ofens gehenden Achse angeordnet. Die Regeneratoren I für Brenngas befinden sich auf der äußeren, die für die Luft, II, auf der inneren Seite des Systems. Die Feuerungsgase, welche von den außerhalb liegenden Generatoren durch eine unterirdische Leitung zu dem Ofen geführt werden, steigen aus dem Gaskanal *g* durch das durchbrochene Gewölbe des Wärmespeichers I in die Höhe, durchstreichen die gitterförmig eingesetzten Steine und treten in den Kanal *m*, in dem sie sich mit der durch den Kanal *l* nach Speicher II geführten und darin nach oben steigenden Luft mischen und verbrennen. Der Kanal *m* ist an seiner Austrittsstelle nach unten gerichtet, damit die Flamme auf die Röstmasse geleitet und zugleich das Mauerwerk geschont wird. Die Flamme streicht über die Herdfläche, welche fortwährend rotiert, und zieht durch die Steingitter des gegenüberliegenden Wärmespeichersystems, u. zw. sowohl durch den Gas- als auch durch den Luftkanal, an beide einen Teil ihrer Wärme abgebend, zum Kamin. Die restliche Wärme kann, wie bei dem Handofen angegeben, noch weiter ausgenutzt werden.

Die Bedienung des Ofens ist leichter als beim Handofen, da der Herd rotiert. Durch eine im Gewölbe befindliche, mit einer Schamotteplatte verschließbare Öffnung wird die Beschickung eingefüllt. Hierbei sind Gas-, Luft- und Zugschieber möglichst zu schließen, um ein Wegziehen der staubenden Mischung zu vermeiden. Durch Einsetzen eines geeigneten Werkzeuges wird die Charge gleichmäßig auf der Herdfläche verteilt. Auch die weitere Durcharbeitung der Charge, die im Handofen großes Geschick und viel Arbeitskraft erfordert, kann im Tellerofen leicht durch bloßes Einsetzen und Verschieben geeigneter Werkzeuge erfolgen. Die Kontrolle über das Fortschreiten des Aufschlusses erfolgt wie bei dem Handofen.

Sobald die Charge fertig ist, wird bei abgestelltem Triebwerk eine in der Mitte des Herdes befindliche und mit einer Schamotteplatte bedeckte Öffnung von 46—50 *cm* ⌀ freigemacht, worauf man das Triebwerk wieder anstellt und durch Einsetzen des Werkzeuges das fertige Röstgut durch die Öffnung in untergestellte Wagen bringt, die in dem in Abb. 125 zwischen Podium und Wärmespeicher unter dem Ofen durchgeführten Gang bewegt werden können.

c) Drehrohröfen. Der Ofen besteht aus einem mit Schamottesteinen ausgekleideten Rohr von 25—30 *m* Länge und 2—$2^1/_2$ *m* ⌀, welches schwach zum Heizgaseintritt geneigt und auf 2 Laufringen, die je auf 2 Rollen laufen, gelagert ist. Außerdem hat das Rohr in der Mitte einen Zahnkranz, der durch eine Antriebsschnecke das Rohr in eine ganz langsame drehende Bewegung versetzt. Am tiefer gelagerten Rohrende befindet sich die Feuerung. Diese kann eine Gas-, Kohlenstaub- oder Ölfeuerung sein, der die nötige Luft über Wärmespeicher zugeführt wird.

Die zu röstende Mischung wird dem höher gelagerten Rohrende durch eine Transportschnecke zugeführt. Durch die langsame Drehung und Neigung des Rohres wird die Mischung dem Feuergase entgegengeführt, wobei gleichzeitig ein Durcharbeiten des Röstgutes stattfindet. Diese Durchmischung wird noch durch Einsetzen von Schamotteplatten in die Ausmauerung befördert, da diese ein besseres Mitnehmen des Röstgutes bewirken. Das durchgeröstete Gut wird dann am tiefer gelagerten Teil regelmäßig ausgetragen und fällt in einen Silo, von wo es zur Weiter-

verarbeitung gebracht wird. Die Flammengase verlassen den Drehofen am höher gelagerten Ofenende und gelangen in eine Staubreinigung zur Entziehung des reichlich mitgerissenen Flugstaubes. Hierauf gehen die Abgase durch einen Wärmespeicher und geben hier ihre Wärme an die Verbrennungsluft und ev. auch an das Gas ab. Die Ofentemperatur soll 1100—1200° betragen.

Die Verwendung des Ofens hat zunächst große Schwierigkeiten bereitet, da bei unvollkommener Ofenkonstruktion das Röstgut in oberflächlich geschmolzenen Klumpen erhalten wurde. Eine Erleichterung in dieser Beziehung hat wohl in erster Linie das *D. R. P.* 371 603 von *Bayer* gebracht, nach dem man beim Aufschluß an Stelle von Kalk Dolomit verwendet.

2. *Verarbeitung des Röstgutes.* Die Beendigung des Röstprozesses kontrolliert man durch eine primitive Untersuchung einer Probe. Man pulvert sie in einem Mörser und erhitzt 5 *g* mit salzsäurehaltigem Wasser zum Kochen. Aus der Menge des verbleibenden Rückstandes ersieht man, ob die Schmelze völlig aufgeschlossen ist. Der Rückstand besteht aus Erzteilchen, wenn er beim Reiben mit dem Glasstab knirscht, anderenfalls aus Beimengungen, die für das Gelingen des Aufschlusses belanglos sind. Ursachen ungenügenden Aufschlusses sind: zu grobe Mahlung des Erzes, zu schwerer oder grobkörniger Kalk, unrichtige Zusammensetzung der Mischung, ungenügende mechanische Mischung; unrichtige Temperatur, Sauerstoffmangel. Er kann vielerlei Ursachen haben, z. B. Zusammenschmelzen der Feuerbrücke oder sonstiger Ofenbestandteile, Verlegen der Kanäle durch Flugstaub, Mangel an Schornsteinzug, Eindringen kalter Luft durch undichte Ofenstellen u. s. w.

Die Schmelze muß vor der Verarbeitung auf mindestens 100° abgekühlt werden, bevor sie zur Auslaugung gelangt. Die Auslaugung bezweckt, das im Röstgut enthaltene lösliche Natrium- und Calciumchromat von dem Rückstand zu trennen. Neben dem Chromoxyd ist aber auch ein Teil des Aluminiumoxyds und der Kieselsäure in lösliche Form übergegangen, die nun wieder aus den Laugen entfernt werden müssen. Der in der Schmelze im Überschuß befindliche Kalk fällt diese beiden Verunreinigungen aus. Da aber das Calciumchromat schwer löslich ist, muß es in Natriumchromat übergeführt werden. Früher brachte man das Röstgut in eine Kastenlaugerei, die im Gegenstromprinzip kontinuierlich oder auch diskontinuierlich arbeitete, und sorgte für eine gute Durchkochung. Hier erhielt man nur sehr feuchte Rückstände neben viel dünnen Laugen, ohne eine vollkommene Zersetzung des Calciumchromats zu erreichen.

Da man gefunden hat, daß sich das Calciumchromat nur bei einer 100° übersteigenden Temperatur vollkommen und rasch mit Soda umsetzt, bedient man sich heute zur Laugung ganz allgemein liegender oder stehender Druckgefäße mit Rührwerk, die etwa 3000—4000 *kg* Röstgut fassen und einen Inhalt von 7—9 m^3 haben. Das Druckgefäß wird mit den anfallenden Dünnlaugen, Waschwasser und Frischwasser gefüllt, dann eine geringe Menge Soda und zuletzt die Chromschmelze zugegeben. Auf 3000 *kg* Röstgut braucht man je nach seiner Beschaffenheit 24—60 *kg* Soda. Hierauf wird das Druckgefäß geschlossen und sein Inhalt bei $2^1/_2$ *Atm.* Druck etwa $1^1/_2$—2^h gekocht. Meist sind aber 4^h zur völligen Lösung erforderlich.

Die Abtrennung des unlöslichen Rückstandes erfolgte früher in Filterpressen, die jedoch viel Arbeitskraft zur Reinigung und viel Filtertuch beanspruchten. Es wurden daher später Druckfilter mit keramischen Filterplatten verwendet; doch auch bei diesen Apparaten (BONETTsche Druckfilter) war die Handarbeit groß; außerdem versetzten sich auch die Filterplatten. Gute Dienste soll hier die Verwendung einer besonders konstruierten Zentrifuge leisten. Das gleiche gilt auch von den Zellenfiltern.

In letzter Zeit führt sich bei allen Prozessen, bei denen es sich um die Trennung großer Mengen Festsubstanz und Lösung handelt, die DORRsche Gegen-

stromdekantation immer mehr ein. Sie hat auch Eingang in die Fabrikation der Alkalibichromate gefunden. Die DORRsche Gegenstromdekantation bedient sich zur Laugung sog. DORR-Eindicker und der Dorrcopumpe nebst einem Klassierer zur Wiedergewinnung des unaufgeschlossenen Chromeisensteins.

Die DORR-Eindicker sind im Bd. I, 781, Abb. 262, beschrieben, die Dorrcopumpe ist eine Membranpumpe mit verstellbarem Hub. Je nach der Stärke der zu erhaltenden Lösung und Beschaffenheit des Ausgangsmaterials muß man 4–6 Eindicker verwenden, und es gelingt dann, Natriumchromatlösung bei einer Konzentration von 20–31° *Bé* zu erhalten. Der Fabrikationsgang wird durch Schema Abb. 127 erläutert.

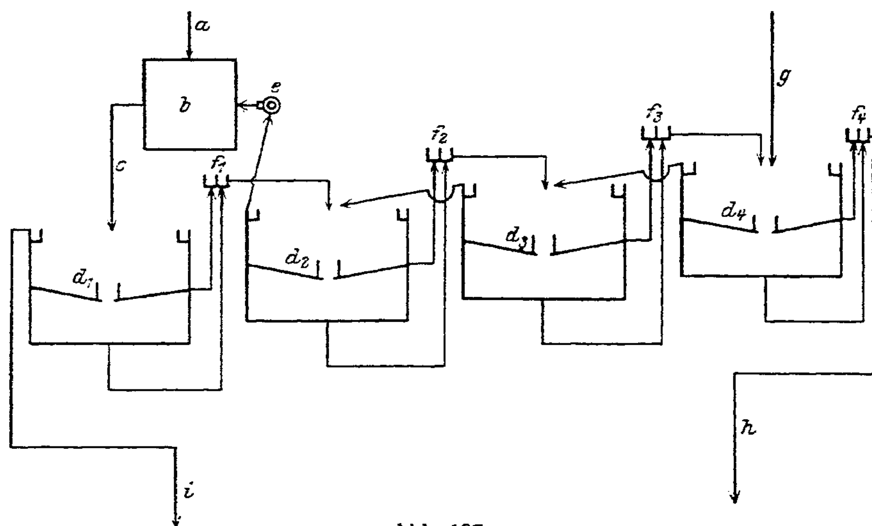


Abb. 127.

Schema der kontinuierlichen DORR-Gegenstrom-Dekantationswäsche der DORR G. M. B. H., Berlin.
a Chromatschmelze; *b* Autoklav; *c* Chromabtrübe; d_{1-4} Eindicker; *e* Überlaufpumpe; f_{1-4} Dorrcopumpe; *g* Wassereintritt; *h* Rückstände; *i* Chromatlauge von 20° *Bé*.

Die Chromatschmelze *a* wird im Autoklaven *b* mit Waschwasser aus der DORRschen Gegenstrom-Dekantation, wie weiter unten beschrieben, versetzt und in üblicher Weise mit Soda durchgekocht und gelangt dann in den Eindicker d_1, welcher mit einer Dorrcopumpe f_1 versehen ist. Die Einführung des Reaktionsgemisches erfolgt durch einen Eintragszylinder, der unter den Flüssigkeitsspiegel reicht und mit einem Schwimmer versehen ist, damit eine Störung des Arbeitsvorganges vermieden wird (vgl. Abb. 262, Bd. I, 781). Die im Schlamm enthaltene Festsubstanz setzt sich auf dem Boden der Kammer ab und bildet dort eine Schicht von dickem Schlamm, während die geklärte Lösung den oberen Teil der Kammer einnimmt und durch eine Überlaufrinne abgeleitet wird. Die so erhaltene Lösung stellt eine vollkommen geklärte Natriumchromatlösung dar. Der eingedickte Schlamm wird durch die an dem Rührwerk befindlichen Krählarme allmählich zur Austragsöffnung in den Kammerboden fortgeschafft und mittels der Dorrcopumpe in den Eindicker d_2 befördert, wo er mit dem Überlauf des Eindickers d_3 gemischt wird. Hier vollzieht sich derselbe Vorgang, und die ablaufende Lösung des Eindickers d_2 geht zur Auslaugung neuer Chromatschmelze in den Autoklaven. Mittels der Dorrcopumpe f_2 wird der Schlamm in den Eindicker d_3 gepumpt, wo er mit dem Überlauf vom Eindicker d_4 gemischt wird. Der Schlamm wird nun wieder mittels der Dorrcopumpe in den Eindicker d_4 gepumpt und hier bzw. in dem letzten Eindicker der Serie mit Wasser *g* gewaschen. Der aus dem letzten Eindicker mittels der Dorrcopumpe abgezogene Schlamm besteht aus annähernd gleichen Teilen Festsubstanz und Flüssigkeit. Er ist fast völlig frei von Chromat und kann direkt auf eine Halde gepumpt werden. Man kann jedoch auch eine möglichst weitgehende Entwässerung erzielen, indem man den Schlamm noch auf einem Zellenfilter weiter entwässert.

Mit der Anlage soll man 99% des aufgeschlossenen Chromats gewinnen können. Die Anlage bietet den Vorteil, daß stärkere Laugen erhalten werden, als dies bei Filterpressenbetrieb möglich ist, daß der Betrieb kontinuierlich ist, daß die Bedienung der Anlage wenig Personal erfordert und daß der Verschleiß an Filtertüchern vollkommen vermieden wird. Der Kraftbedarf der Anlage soll äußerst gering sein und etwa 1–2 *PS* pro Apparat betragen.

Nach neueren Erfahrungen ist es vorteilhaft, zwischen den Autoklaven und dem DORR-Eindicker *d1* ein Ausgleichsrührwerk und einen DORR-Klassierer mit Schüssel einzuschalten, dessen Wirkungsweise im Bd. I, 780, Abb. 261, beschrieben ist. Durch die Zwischenschaltung des Klassierers besteht die Möglichkeit, das unaufgeschlossene Chromerz bis zu 95% zurückzugewinnen, u. zw. in einem stichfähigen Zustande, während der Chromatschlamm in den Eindicker *d1* gelangt und dann, wie vorbeschrieben, weiter behandelt wird. Ein Nachteil der DORRschen Gegenstrom-Dekantation ist die Notwendigkeit, große Mengen zu verarbeiten. Die kleinste zweckmäßig durchzusetzende Menge beträgt 10 *t* Chromatschmelze.

Die erhaltene Monochromatlauge wird vor der Weiterverarbeitung auf Bichromat konzentriert. Diese Konzentration wurde früher in Pfannen durchgeführt, die mit abgehenden Gasen oder auch direkt befeuert wurden. Dieses Arbeiten ist wegen der damit verbundenen Nachteile heute fast vollkommen verlassen, und man bevorzugt jetzt die Eindampfung mit Dampf, besonders unter Anwendung von Vakuum und Benutzung der in Bd. I, 19 ff., beschriebenen Apparate. Bewährt hat sich auch der im Bd. I, 21, Abb. 39, beschriebene KESTNERsche Gegenstrom-Verdampfer sowie der Kletter-Verdampfer, Bd. I, 21, Abb. 39. Besondere Beachtung muß jedoch eine gute Klärung der Laugen finden, da sonst die Gefahr des Versetzens der Verdampferröhren sehr groß ist und die Trennung der abgeschiedenen festen Bestandteile bei so *konz.* Lösungen Schwierigkeiten bereitet. Man dampft hier bis 46—50° *Bé* ein, wenn auf Kaliumbichromat gearbeitet werden soll; dagegen ist es zur Herstellung von Natriumbichromat kryst. vorteilhaft, die Laugen bis 55—60° *Bé* einzudampfen, um eine bessere Abscheidung des Natriumsulfats vor der nun folgenden Umwandlung in Natriumbichromat zu erzielen.

II. Darstellung von Natriumbichromat.

Das Natriumbichromat findet von allen Chromsalzen in der Industrie die meiste Verwendung. Es wird aus dem Natriummonochromat durch Zusatz von Schwefelsäure hergestellt. In die Natriummonochromatlösung läßt man die erforderliche *konz.* Schwefelsäure in dünnem Strahl unter ständigem Rühren mit Druckluft einlaufen, wobei die gelbe Farbe bald in eine rote übergeht. Hierbei wird auch noch die in Lösung befindliche Soda zersetzt, und es tritt, kurz bevor die Lösung anfängt sauer zu werden, ein starkes Schäumen durch die austretende Kohlensäure ein. Man muß den Säurezusatz sehr genau bemessen, um ein Angreifen der Apparate zu vermeiden. Das Ende der Reaktion läßt sich daran erkennen, daß ein mit Kreide blank geputztes Silberblech beim Eintauchen in die Masse sich mit einem weißen Hauch überzieht oder eben anfängt, sich durch gebildetes chromsaures Silber rötlich zu färben. In diesem Falle ist bereits Schwefelsäure im Überschuß vorhanden, und man muß durch Zugeben von etwas Chromatlösung diesen Überschuß an Schwefelsäure wieder entfernen. Auch durch Schwärzung von Jodkaliumstärkepapier kann man das Ende der Reaktion erkennen. Man läßt nun die Reaktionsmasse in eine Zentrifuge oder Nutsche laufen und trennt die Bichromatlauge von dem ausgeschiedenen Natriumsulfat.

Für die Herstellung von geschmolzenem Natriumbichromat wird die Lösung wieder mit gelber Lauge versetzt, bis sie ungefähr 15% einfachchromsaures Natrium enthält. Der Grund hierfür liegt in Verkaufsgepflogenheiten. Man verkauft nämlich Natriumbichromat mit einem Gehalt von 67—68% CrO_3, entsprechend 98—100% Kaliumbichromat. Da nun 100 *kg* Natriumbichromat 112,27 *kg* Kaliumbichromat äquivalent sind, drückt man durch Zusatz von Natriumchromatlauge den CrO_3-Gehalt herab. Dadurch spart man Schwefelsäure, erhält ein helleres Produkt und braucht weniger von dem gleich zu erwähnenden Bleichzusatz. Ein anderes Mittel, den CrO_3-Gehalt der Bichromatlösung herabzusetzen, besteht im Zusatz von Natriumsulfat oder Kochsalz zur Lauge. Die Lauge gelangt jetzt in einen Kochkessel

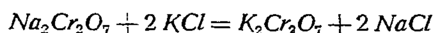
mit direkter Feuerung oder in Verdampfpfannen und wird hier auf 56⁰ *Bé* eingedampft. Nach erneuter Klärung kommt sie in einen Schmelzkessel, den man vorher mit dem nötigen Quantum Natriumsulfat oder Kochsalz beschickt hat. Bald nach Beginn des Eindampfens fügt man Kaliumchlorat — etwa $^1/_4$—$^1/_2$ *kg* für eine 250 *kg* Kaliumbichromat entsprechende Menge Natriumbichromat — hinzu, wodurch die Farbe aufgehellt wird, und dampft nun weiter, ev. im Vakuum, bis zu teigartiger Konsistenz ein, was etwa $2^1/_2{}^h$ dauert. Die Verdampfung des restierenden Wassers nimmt gleichfalls etwa $2^1/_2{}^h$ in Anspruch. Die Masse ist nunmehr völlig klar und homogen geworden. Man schöpft sie in Eisenschalen, in denen sie zu einem festen Kuchen erstarrt. Nach dem Erkalten zerschlägt man sie in Stücke und füllt sie in Fässer.

Zur Herstellung von krystallisiertem Natriumbichromat wird die Lauge ohne Zusatz von Natriumchromat bis zu einem *spez. Gew.* von 1,7 eingedampft; dann läßt man die Lauge in eisernen Kästen klären und bringt sie entweder zur Herstellung großer Krystalle in eiserne Kästen und läßt sie hier an Bleistreifen oder Eisenstäben krystallisieren, oder zur Herstellung kleiner Krystalle in einen Kaltrührer.

Das bei der Herstellung von Natriumbichromat erhaltene Natriumsulfat ist immer noch stark chromhaltig. Um es von dem anhaftenden Natriumbichromat zu reinigen, wird es zunächst scharf zentrifugiert und auf der Zentrifuge mit einer Natriumsulfatlösung gedeckt. Es gelingt aber nicht, auf diese Weise sämtliches Bichromat aus dem Sulfat zu entfernen. Da das Natriumsulfat in *konz.* Natriumbichromatlösung fast unlöslich ist, kann man schon eine Reinigung durchführen, indem man das Salz mit einer unzureichenden Menge Wasser heiß auszieht. Besser gelingt jedoch die Entfernung des Natriumbichromats, wenn man das Natriumsulfat in hohe Zylinder bringt, die mit Siebboden und einem darunter befindlichen Dampfrohr ausgestattet sind. Durch das Einblasen von Dampf wird das Natriumbichromat aufgelöst, und solange die Natriumbichromatlösung konzentriert bleibt, lösen sich keine nennenswerten Mengen Sulfat auf. Man kann dann immer am unteren Ende des Zylinders eine *konz.* Natriumbichromatlösung abziehen, während man über dem Siebboden durch ein Mannloch das von dem Bichromat gereinigte Sulfat entnehmen kann. In den oberen Teil des Zylinders kann dann immer wieder neues bichromathaltiges Sulfat eingebracht werden. Das Sulfat wird jedoch immer noch Spuren von Chrom enthalten, und es wird in dieser Form gern in der Flaschenglasindustrie verwendet. Man kann aber auch das chromhaltige Sulfat in heißem Wasser lösen und mit Natriumsulfid das gesamte Chrom als Chromhydroxyd fällen; nach Abtrennung des Chromhydroxyds kann die Lauge auf krystallisiertes Glaubersalz verarbeitet werden.

III. Darstellung von Kaliumbichromat.

Dieses Salz wird möglichst rein hergestellt. Es wird heute fast ausschließlich aus Natriumbichromat und Kaliumchlorid nach der Gleichung



$$Na_2Cr_2O_7 + 2\,KCl = K_2Cr_2O_7 + 2\,NaCl$$

gewonnen. Eine Untersuchung der Umsetzung mit Berücksichtigung der technischen Anwendung findet sich bei J. B. ROBERTSON (*Journ. Soc. chem. Ind.* **43** T, 334 [1924]). In ein mit Rührwerk versehenes eisernes Gefäß wird eine bestimmte Menge Natriumbichromatlauge (56⁰ *Bé*), wie sie heiß aus den Verdampfern kommt und deren Gehalt man vorher durch Analyse festgestellt hat, eingeblasen. Unter fortwährendem Rühren setzt man die berechnete Menge Kaliumchlorid hinzu. Das Kaliumchlorid soll möglichst rein sein, weil Beimengungen, wie Kaliumsulfat oder Natriumsulfat, durch Eindampfen später schwer zu beseitigen sind und die Krystallbildung stark beeinträchtigen. Die Ausscheidung des Kaliumbichromats beginnt sofort und dauert an, bis die Lösung erkaltet ist. Das Salz fällt in Form eines feinkrystallinischen Niederschlages, etwa 90—95% ig, aus und wird nach beendigter Abkühlung auf 20⁰

aus der Lauge entfernt. Dies kann mit Nutsche oder Zentrifuge geschehen. Das so erhaltene Rohsalz wird in Wasser oder auch in Mutterlauge von anderen Krystallisationen aufgelöst und zur Herstellung großer Krystalle in Kästen, zur Herstellung kleiner Krystalle in einem Kaltrührer zur Krystallisation gebracht.

Die bei der Herstellung des Rohsalzes erhaltene Mutterlauge enthält noch immer bedeutende Mengen Natriumchlorid. Man bringt die Mutterlauge in Verdampfapparate und konzentriert auf etwa 40—42° *Bé*, wobei sich eine beträchtliche Menge Kochsalz abscheidet. Auch hier ist die Anwendung von Vakuumapparaten mit Salzabscheidern zu empfehlen. Die eingedampfte Mutterlauge läßt man wiederum krystallisieren. Das so erhaltene Kaliumbichromat wird wie das erste Salz umkrystallisiert.

In älteren Fabriken wird auch das erste, fast reine Salz mit dem aus den Laugen erhaltenen sog. Gelbsalz vereinigt und aus Wasser unter Zusatz von Mutterlaugen der Erstkrystallisation umkrystallisiert. Die restierende Mutterlauge sowie das abgeschiedene chromathaltige Kochsalz wird vorteilhaft aus dem Betriebe genommen. Das chromathaltige Kochsalz und die aus dem Betriebe genommene Mutterlauge werden vereinigt, mit Wasser verdünnt und dann, wie bei der Aufarbeitung des Sulfats beschrieben, das Chrom mit Schwefelnatrium gefällt.

In manchen Fabriken wird — unzweckmäßigerweise — festes Natriumbichromat mit Kaliumchlorid umgesetzt. Man erhitzt 1500 *l* Wasser mit direktem Dampf zum Kochen, trägt 780 *kg* Kaliumchlorid (95,8%ig) ein, kocht bis zur Lösung und stellt diese auf 21—22° *Bé* ein. Ihr *Vol.* beträgt dann etwa 2200—2300 *l*. In einem zweiten Kessel erhitzt man 300 *l* Wasser zum Kochen, trägt 1500 *kg* Natriumbichromat von 66,3% CrO_3-Gehalt ein und kocht bis zur Lösung. Diese hat dann 60—61° *Bé*, und ihr *Vol.* beträgt 1060—1100 *l*. Man läßt die Kaliumchloridlösung unter stetem Rühren in die Bichromatlösung einfließen. Das Kaliumbichromat fällt sofort aus. Mit Hilfe einer Kühlschlange drückt man innerhalb 22—24h die Temperatur der Mischung auf 20—23° herab. Die Lösung zeigt nunmehr 24,5—25° *Bé*. Alles Kochsalz bleibt gelöst. Das ausgeschiedene Bichromat hat einen Reingehalt von 96—98,5%; die Ausbeute beträgt 75—84%. Die Mutterlauge wird auf 33—34° *Bé* (heiß) eingedampft. Nach 3—4stündigem Stehen wird das ausgeschiedene Kochsalz abgeschleudert. Die Lauge scheidet im Laufe von 4—5 Tagen stark kochsalzhaltiges Bichromat ab, das zur Reinigung umkrystallisiert wird. Aus dem mit *konz.* Natriumchloridlösung gedeckten Kochsalz wird das ihm anhaftende Chrom (etwa 0,2% $K_2Cr_2O_7$) durch reduzierende Fällung gewonnen.

IV. Darstellung der Chromsäure.

Die früher allgemein übliche Darstellungsweise aus Kaliumbichromat war folgende: Man bereitet eine kalt gesättigte Lösung des Salzes und läßt 1 *Vol.* derselben in dünnem Strahl und unter stetem Rühren in 1½ *Vol.* reine, *konz.* bleifreie Schwefelsäure einfließen. Beim Erkalten schießt Chromsäure in Nadeln an, welche man durch Glaswolle od. dgl. abfiltriert und auf unglasierten Porzellanplatten von der anhaftenden Mutterlauge befreit. Andere, im großen nicht ausgeübte Verfahren nach TRAUBE und ZETTNOW, BUNSEN s. MUSPRATT, 4. Aufl., II, 682 [1899].

Jetzt gewinnt man Chromsäure aus chromsaurem Calcium, welches man durch oxydierendes Rösten eines Gemisches von Chromoxydhydrat mit gebranntem Kalk erhält, durch Zersetzung mit Schwefelsäure auf einfachste Weise. Der Kalk scheidet sich als Gips aus, und die Chromsäurelösung, welche durch Konzentrierung von dem noch gelösten Calciumsulfat getrennt wird, wird dann in geeigneten Apparaten filtriert und bis zur Bildung einer Krystallhaut eingedampft u. s. w.

Nach einem Verfahren von *Griesheim* (*D. R. P.* 179 304) wird in einem mit Ablaßöffnung versehenen Kessel Kalium- oder Natriumbichromat in grobgepulverter Form mit Schwefelsäure von 65° *Bé* gemischt und das Gemisch unter Umrühren erhitzt. Zunächst entweicht hierbei Wasser, sodann wird die Masse hart und pulverförmig und schmilzt endlich zu einem Brei, der aus geschmolzenem Bisulfat und fester Chromsäure besteht. Die Temperatur steigert man so lange, bis alle festen Teile geschmolzen sind, und läßt dann bis auf etwa 150° abkühlen. Es haben sich dann in dem Schmelzkessel zwei Schichten gebildet, von denen die eine aus Bisulfat, die andere aus Chromsäure besteht. Erstere wird abgezogen; die zurückbleibende Chromsäure wird von dem noch anhaftenden Bisulfat mechanisch befreit, zerschlagen und verpackt oder auch durch Umkrystallisieren gereinigt.

V. Abänderungsvorschläge für die Chromatherstellung u. s. w.

Das geschilderte Verfahren zur Darstellung der Alkalibichromate und der minder wichtigen Chromsäure ist das in modernen Betrieben z. Z. übliche. In der Patentliteratur ist eine ganze Anzahl von Abänderungsvorschlägen niedergelegt, auf die

wir kurz zu sprechen kommen müssen. Nur wenige Patente enthalten brauchbare Vorschläge. Einige Modifikationen des geschilderten Arbeitsganges haben sich wohl auch in die Praxis eingeführt.

a) Röstprozeß. Interessant sind die *D. R. P.* 151 132 von *Griesheim* und *D. R. P.* 163 814 und 171 089 der CHEMISCHEN FABRIK BILLWÄRDER VORM. HELL & STHAMER A. G.

Das erste Patent will die Darstellung von Kaliumchromat durch Verschmelzen von Chromeisenstein mit Kaliumhydroxyd unter reichlichem Luftzutritt bei 300 – 500° erreichen. Bei diesen Temperaturen soll Kaliumhydroxyd befähigt sein, den Luftsauerstoff aufzunehmen, und den Chromeisenstein oxydieren.

Das 2. Patent arbeitet an Stelle von Kaliumhydroxyd mit Natriumhydroxyd und einem Sauerstoffüberträger (MnO_2, PbO_2, CuO) bei 500 – 600°, während das 3. Patent die Sauerstoffüberträger durch Anwendung eines Überschusses an Natriumhydroxyd und Durchleiten von Luft durch die Schmelze umgehen will. Der Prozeß selbst soll in Ätznatronschmelzkesseln mit Rührwerk durchgeführt werden. Ohne Zweifel bieten diese Verfahren wärmetechnisch und apparativ solche Vorteile, daß dagegen die Verwendung der teuren Hydroxyde statt der billigen Carbonate wettgemacht wird. Trotzdem werden sie aber in der Praxis nicht ausgenutzt. Sie haben lediglich eine beschränkte Anwendung zur Verarbeitung von Chromoxydrückständen gefunden.

In ähnlicher Weise arbeitet *D. R. P.* 310 562 [1915] von G. NICOLASS, Vis im Haag, der jedoch den Teil des Alkalihydroxydes, der zur Chromatbildung gebraucht wird, durch Alkalicarbonat ersetzt, welches dann beim Kochen mit Kalk in Alkalihydroxyd umgewandelt wird.

D. R. P. 335 306 (*Ö. P.* 89650 [1918]) der SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DES PRODUITS CHIMIQUES, Paris, will eine gute Abtrennung des Alkalihydroxydes und seine wirtschaftliche Wiederbenutzung dadurch erreichen, daß die alkalihydroxydhaltige Chromatschmelze mit Alkohol oder anderen organischen Lösungsmitteln, die Ätzalkalien lösen, behandelt wird. Es wird dann nur das Alkalihydroxyd herausgelöst, welches nach Abdestillieren des Alkohols zurückbleibt und von neuem verwendet werden kann. Hierauf wird die Chromatschmelze mit Kohlensäure behandelt, wodurch die in der Schmelze enthaltenen Silicate und Aluminate zersetzt werden sollen. Die technische Durchführung dürfte wohl an den Alkoholverlusten scheitern.

Nach dem *D. R. P.* 383 537 [1922] von *Griesheim* soll der Aufschluß zweckmäßig durchzuführen sein, indem man Chromerz mit Soda oder Pottasche unter Zugabe eines solchen Teils des Rückstandes aus einem vorherigen Aufschluß erhitzt, daß dessen Gehalt an ungebundener Magnesia, gegebenenfalls unter Beimischung geringer Mengen Kalk, ausreicht, um alle Kieselsäure und Tonerde zu binden.

Nach den *D. R. P.* 431 644 [1924]; *F. P.* 608 928 [1926]; *E. P.* 257 470 [1925] von *Griesheim* soll man den Aufschluß des Chromeisensteins mit Alkali im Ofen dadurch befördern können, daß man das Reaktionsgemisch in dünner Schicht in den Ofen einträgt und nach Durchröstung wiederum neues Reaktionsgemisch in dünner Schicht aufträgt. So soll eine vollkommene Durchröstung bei 4 bis 5 *cm* Schichthöhe in 2 – 3h, bei 2 *cm* Schichthöhe in $^1/_2$ – 1h erreicht werden.

Nach den *D. R. P.* 411 001 [1921]; *E. P.* 197 223 [1922]; *F. P.* 552 938 von E. BAUMGARTNER, Roskilde (Dänemark), soll man einen guten Aufschluß des Chromerzes erreichen, wenn man die Mischung in Formlinge preßt und dann in Reihen mit Durchlässen, vorteilhaft im Muffelofen der Einwirkung erhitzter Luft aussetzt.

Zwecks vollständiger Gewinnung des Chroms aus dem Erz röstet man die Rohstoffe mit weniger als der dem Chrom äquivalenten Menge Alkalicarbonat, laugt aus, mischt den Rückstand mit geringen Mengen Kalk und der zur Umwandlung des in ihm noch vorhandenen Chroms äquivalenten Menge Alkalicarbonat, röstet erneut und laugt wiederum aus (ZAHN & CO., Berlin, und L. WICKOP, *E. P.* 270 143 [1926]).

Um ein körniges Reaktionsprodukt zu erhalten, rührt man das in üblicher Weise mit Alkalicarbonat und Kalk gemischte Erz beim Durchgang durch den Ofen, bis seine Temperatur unter den *Schmelzp.* des Alkalichromats gesunken ist (E. MICHAEL, Buffalo, *A. P.* 1 531 088 [1922]; NATIONAL ELECTROLYTIC CO., Niagara Falls, *E. P.* 226 066 [1924]).

Bayer (*D. R. P.* 371 603 [1921]; *F. P.* 551 515 [1922]) verwendet zum Aufschluß der Chromerze Dolomit (vgl. S. 407), die *I. G.* (*E. P.* 273 666 [1927]) will durch Verwendung von Bauxit und Alkalicarbonat beim Auslaugen neben den Chromaten gleichzeitig Aluminate gewinnen.

Schließlich sei noch erwähnt, daß die SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE PRODUITS CHIMIQUES, Paris *F. P.* 533 179 [1915]), Chromoxyd in Alkalischmelze durch Einblasen von Luft zu Chromat oxydieren will.

b) Chromate aus Ferrochrom. Nach dem *D. R. P.* 392 290 (vgl. *E. P.* 177 174, 203 709, 204 290 [1922]; *F. P.* 543 163 [1924]) von A. JOUVE, A. HELBRONNER und SOC. HYDRO-ELECTRIQUE MÉTALLURGIQUE DU PALAIS, Paris, kann man Chromate durch Elektrolyse von Chromlegierungen (Ferrochrom) ohne Anwendung eines Diaphragmas in Gegenwart einer Lösung eines eine flüchtige Säure enthaltenden Alkalisalzes, vorzugsweise eines Alkalicarbonates, als Elektrolyt erhalten. Die Einwirkung des elektrischen Stromes soll zweckmäßig bei einer hohen Stromdichte erfolgen. Nach dem Verschwinden des Alkalicarbonates wird die entstandene Lösung des Alkalichromats als Elektrolyt benutzt und weiter elektrolysiert, bis sämtliches Monochromat in Bichromat überführt ist. Hierauf wird wieder Alkalicarbonat zugegeben, um das Bichromat in Monochromat zu verwandeln, und dieser Vorgang so lange fortgesetzt, bis man eine Lösung solcher Konzentration erhält, daß der Krystallisationspunkt nahe ist. Die Elektrolyse soll auch mit Wechselstrom hoher Dichte ausgeführt werden können. Als Anode benutzt man durch Reduktion von Chromerzen in glühendem Zustande erhaltene Agglomerate.

Nach einem *Ö. P.* 11681 von *Griesheim* kann man Chromate neben Alkalihydroxyden gewinnen, wenn man in eine durch ein Diaphragma geteilte Elektrolysenzelle als Anode Ferrochrom und als Anodenflüssigkeit eine 25%ige Natriumsulfatlösung und so viel Kalk einbringt, um 100 *g* Chromsäure in 1 *l* zu neutralisieren. Als Kathode benutzt man Eisen, als Kathodenflüssigkeit eine gesättigte Natriumsulfatlösung. Man elektrolysiert bei einer Spannung von 2.5—3 *V* und einer Stromdichte von 1,5—2 *Amp.* auf 1 m^2. Sobald die Konzentration der Chromsäure 100 *g* in 1 *l* beträgt, läßt man die Lösung ab, filtriert vom gebildeten Eisenhydroxyd und dem Gips ab und verdampft die erhaltene Natriumchromatlösung. Ebenso verdampft man die im Kathodenraum erhaltene Lauge und bringt das dabei sich abscheidende Natriumsulfat wieder in den Prozeß zurück.

Nach der *D. P. a.* Z 15100 soll man vorteilhaft Alkalichromate gewinnen, wenn man Ferrochrom mit Alkalicarbonat unter Zusatz oxydierender Stoffe, z. B. Kalksalpeter, bei 400—600° im Ofen röstet. Mischt man gepulvertes Ferrochrom mit Alkalicarbonat und Alkalinitrat und erhitzt, so erfolgt die Oxydation zu Chromat (COMPAGNIE GÉNÉRALE DES PRODUITS CHIMIQUES DE LOUVRES und P. PIPEREAUT, *F. P.* 613 474 [1925]; *E. P.* 255 078 [1926]).

Die *I. G.* (*E. P.* 261 647 [1925]) gewinnt Chromate, indem sie ein Gemisch von gemahlenem Ferrochrom mit Alkalicarbonat oder -hydroxyd auf eine 1000° überschreitende Temperatur erhitzt und dann auslaugt.

A. L. FRAISSE (*F. P.* 521 424 [1919]) zersetzt Ferrochrom durch ein Gemisch von Alkalisulfat und Kalk. Bei der Überführung des gewonnenen Alkalichromats in Dichromat mit Schwefelsäure soll das Alkalisulfat wiedergewonnen werden.

c) Darstellung der Dichromate. Zunächst sei auf ein wohl überflüssiges Verfahren der SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE PRODUITS CHIMIQUES, Paris (*Schw. P.* 91555 [1918]), hingewiesen, das eine Reinigung der aus dem Röstgut erhaltenen Laugen durch Behandlung mit Kohlendioxyd bezweckt. Es soll dann ein Teil der Verunreinigungen unlöslich oder wenig löslich ausfallen, während die Chromate gelöst bleiben.

Wichtiger erscheint die teilweise Verwendung von Kohlensäure statt der Schwefelsäure zur Überführung der Monochromate in Bichromate. Diese Modifikation verbilligt den Prozeß, weil die Kohlensäure der Kalköfen nichts kostet und weil man ferner als Abfallprodukt statt des sehr wohlfeilen Natriumsulfats Alkalicarbonate erhält, die dem Röstprozeß wieder zugeführt werden können. Das Verfahren basiert auf der geringen Löslichkeit der Alkalibicarbonate und speziell des Natriumbicarbonats. Doch ist man weit davon entfernt, die völlige Umwandlung der Chromate in Dichromate auf diesem Wege zu erzielen. Immerhin wäre auch der Vorteil einer teilweisen Umsetzung mittels Kohlensäure schon lohnend genug, um dem Verfahren Eingang in die Technik verschaffen zu können. Läßt man eine Natriumchromatlösung mit 16,98% Chrom bei 23° 5^h unter auf 4 *Atm.* komprimiertem Kohlendioxyd stehen, so sind 66% Chrom in Bichromat umgewandelt. Bei 8 *Atm.* ist der Prozeß schon in 2^h so weit gediehen (N. JUSCHKEWITSCH und M. LEWIN, Journ. Chem. Ind. [russ.] 2, 329; *Chem. Ztrlbl.* 1926, I, 3390). Schon 1882 erhielt F. PONTIUS das *D. R. P.* 21589 zur Überführung von Monochromaten in Dichromate durch Einleiten von Kohlensäure unter Druck in die Lösung.

Nach dem *D. R. P.* 367 768 [1920] von *Griesheim* gelingt die Umwandlung des Kaliummonochromats in Bichromat leicht, wenn man in eine gesättigte Lösung von Kaliummonochromat, die gleichzeitig Krystalle des Salzes als Bodenkörper enthält, Kohlensäure einleitet. Es scheidet sich dann direkt Kaliumbichromat aus. Die Umwandlung beträgt etwa 50%. Die von den Krystallen abgetrennte Lauge, die neben dem Kaliumbichromat Kaliumbicarbonat enthält, wird eingedampft, wobei sich wieder neutrales Kaliumchromat bildet.

Nach dem *D. R. P.* 379 410 [1921] der gleichen Firma gelingt die Umwandlung des Natriummonochromats, indem man in die Lösung Kohlensäure einleitet, das ausgeschiedene Natriumbicarbonat abfiltriert, die Lösung eindampft und hierauf kalt rührt. Es krystallisiert dann in hervorragendem Maße das Natriummonochromat aus, während die zurückbleibende Lösung bei einer Gesamtkonzentration von 50% CrO_3 90% als Bichromat und nur 10% als Monochromat enthält. Diese Lauge wird nun mit Schwefelsäure vollkommen in Bichromat überführt, während das ausgeschiedene Monochromat in den Prozeß zurückkehrt.

Nach dem *D. R. P.* 355 851 [1918] (*Schw. P.* 90296 [1918]; *Ö. P.* 91 779) der SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE PRODUITS CHIMIQUES, Paris, soll die Überführung von Natriummonochromat in Bichromat in hohem Maße abhängig sein von der Konzentration der Lösung, u. zw. soll bei Einwirkung von Kohlensäure auf 139 Tl. Monochromat in 100 Tl. Wasser die Umwandlung zu 85% erfolgen und durch weitere Verringerung der Wassermenge noch erhöht werden können. Da die Behandlung des dicken Breies Schwierigkeiten macht, soll das ganze mit organischen Lösungsmitteln, z. B. Alkohol, verdünnt werden. In ähnlicher Weise soll die Überführung des Kaliummonochromats in Dichromat möglich sein. Auch hier dürfte die restlose Rückgewinnung des Alkohols Schwierigkeiten machen.

Nach dem *D. R. P.* 360 202 der gleichen Firma (vgl. G. NICOLASS, *A. P.* 1 429 001; *Schw. P.* 97211 [1919]) soll die durch Kohlensäure zur Hälfte bichromatisierte und von Bicarbonat befreite Lösung mit soviel Kalk versetzt werden, um das enthaltene Bichromat als Calciumchromat zu fällen, das nach der Trennung vom Filtrat mit Natriumbisulfat zersetzt werden soll, während das Filtrat von der Calciumchromatlösung eingedampft und dann wieder, wie vor beschrieben, behandelt werden soll.

Nach dem *D. R. P.* 128 194 von PETER SPENCE & SONS soll es vorteilhaft sein, die gepulverte Schmelze, die Natrium- oder Kaliumchromat neben Calciumchromat in annähernd gleichem molekularem Verhältnis enthält, mit Wasser, Ammoniak und Kohlensäure unter Druck zu behandeln, bis alle Chromsäure in Lösung gegangen und aller Kalk als Carbonat niedergeschlagen ist. Die Lösung enthält dann annähernd äquimolekulare Mengen Natrium- oder Kalium- und Ammoniummono-

chromat, die nach Abtrennung des Calciumcarbonats erhitzt werden. Hierdurch wird das Ammoniak ausgetrieben, und nach der Reaktionsgleichung $(NH_4)_2CrO_4 - Na_2CrO_4 = 2\,NH_3 - Na_2Cr_2O_7 - H_2O$ soll Kalium- oder Natriumbichromat entstehen, das in bekannter Weise gewonnen werden kann.

Nach dem *D. R. P.* 133 736 der gleichen Firma kann man auch von einer Monochromatlösung ausgehen, indem man in diese so lange Kohlensäure und Ammoniak unter Druck einleitet, bis die Hälfte des enthaltenen Natriums als Bicarbonat ausfällt. Man hat auch dann eine Lösung von annähernd äquimolekularen Mengen Natrium- und Ammonium-Monochromat, aus der beim Erhitzen das Ammoniak ausgetrieben wird, wobei Bichromat entsteht.

Zurückgreifend auf die beiden vorstehenden Patente, erstrebt die SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE PRODUITS CHIMIQUES, Paris, die restlose Gewinnung des Alkalis, indem sie Kohlensäure und Ammoniak in die Monochromatlösung einleitet, das erhaltene Ammoniumbichromat mit Ätzkalk in Calciumchromat und dieses wieder mit Natriumbisulfat in Natriumbichromat überführt (*D. R. P.* 375 834).

Im Großbetriebe hat man jedenfalls die Zersetzung der Monochromate mit Kohlensäure auch nicht annähernd bis zu dem in den Patentschriften angegebenen Prozentsatz durchführen, sondern nur etwa 10–15% des Monochromats in Bichromat verwandeln können. Man benutzte liegende, mit Rührwerk versehene Kessel, die mit besonderer Kühlung versehen sind, und leitete das gereinigte und gut gekühlte Gas in die 46° *Bé* starke Lösung ein. Es wurden zwei Kessel hintereinandergeschaltet und die Lauge kontinuierlich von dem einen in den anderen gepumpt. Zweifellos ist die erzielte Ausbeute noch zu gering, um die Aufstellung dieser besonderen Apparatur zu rechtfertigen.

Über elektrolytische Darstellung von Alkalidichromat aus Monochromat s. A. LOTTERMOSER und H. WALDE, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **134**, 368 [1924].

Auf zwei Patente, die Herstellung von trocknem, schwefelsäurefreiem Natriumbichromat und geschmolzenem Natriumchromat betreffend, sei noch hingewiesen. Nach dem *D. R. P.* 113 080 von WEDEKIND & CO. erhält man schwefelsäurefreies, trocknes Natriumbichromat, indem man Natriummonochromatlauge bis zur Breikonsistenz eindampft und dann die berechnete Menge *konz.* Schwefelsäure zusetzt. Es scheidet sich dann das Natriumsulfat vollkommen ab und kann von der siedend heißen Natriumbichromatlösung durch Filtrieren getrennt und zur Trockne eingedampft werden. Nach dem *D. R. P.* 448 799 von ZIEREN, Berlin, gewinnt man geschmolzenes Natriumbichromat, indem man die zur Calcinierung kommende Natriumbichromatlauge bei dem Eintritt in die Calciniervorrichtung mit soviel fertigem calcinierten Natriumbichromat mischt, daß eine schaufelbare Masse entsteht. Das aus dem Calcinierbehälter kommende Material läßt man entweder abkühlen oder preßt es noch heiß in Pillen-, Tabletten- oder Brikett-Form.

d) Darstellung von Chromsäure. Nach dem *D. R. P.* 371 222 [1921] von O. NYDEGGER soll man Chromsäure wirtschaftlich gewinnen können, indem man Chromeisenstein oder Chromrückstände mittels Schwefelsäure im Überschuß unter Zusatz von Chromsäure bei etwa 150° aufschließt und von den unlöslichen bzw. schwer löslichen Bestandteilen abfiltriert. Die so erhaltene schwefelsaure Lösung von Chromsulfat wird durch den elektrischen Strom oxydiert und die erhaltene Lösung konzentriert und abgekühlt, wobei sich festes Chromsäureanhydrid abscheidet. Nach Abtrennung der Chromsäure kann die Säurelösung zum Aufschluß von neuem Rohmaterial verwendet werden.

Nach einem *Zus. P.* 383 323 will NYDEGGER eine wesentliche Verbesserung darin finden, daß er der Erzaufschlußlösung Alkalisulfat zusetzt, um das noch vorhandene Eisen und Aluminiumsulfat als Alkalidoppelsalz zur Abscheidung zu bringen. Eventuell vorhandenes Magnesiumsulfat soll durch Konzentration der nach Abscheidung der Chromsäure verbleibenden Mutterlauge auf 150° als Kieserit abgeschieden werden. Die NYDEGGERschen Patente sind ohne technischen Wert.

Eigenschaften der Chromsäure und ihrer Salze. Über die Schädlichkeit der Chromate ist bereits in dem Beitrag Chromfarben, Bd. **III**, 388, gesprochen worden. Da sowohl alkalische wie saure Chromatlösungen auf den Organismus von Menschen, Tieren und Pflanzen zerstörend wirken, so muß man den Betrieb so einrichten, daß chromathaltige Abwässer und Rückstände den Fabrikraum überhaupt nicht verlassen. Vor der giftigen Wirkung des Chromatstaubes müssen die Arbeiter in geeigneter Weise geschützt werden. Für die Einrichtung und den Betrieb von Alkalichromatfabriken sind in Deutschland sehr ausführliche Bestimmungen (R. G. Bl. **1897**, 233) erlassen worden. Darnach müssen Vorrichtungen getroffen werden, um das Eindringen von Staub in die Arbeitsräume zu verhindern, um diese und die Höfe von chromathaltigen Verunreinigungen freizuhalten, den Gesundheitszustand der Arbeiter zu überwachen u. s. w. Erkrankte Leute müssen sofort aus dem Betrieb entfernt werden.

Chromsäure, Chromsäureanhydrid, Chromtrioxyd, CrO_3, bildet karmoisinrote, geruchlose, stark ätzend wirkende, säulen- oder nadelartige Krystalle (rhombische Prismen) von saurem, herbem, nicht metallischem Geschmack. Sie werden beim Erhitzen fast schwarz, schmelzen bei 180–190° zu einer schön rotbraunen Flüssigkeit, die bei 170–172° wieder erstarrt, sublimieren aber im Vakuum schon weit unterhalb des Schmelzpunktes in geringem Umfange. D^{20} 2,819.

100 Tl. Wasser lösen bei

0°	20°	30°	40°	50°	60°	90°	100°	127°
160	164,7	166,8	178,9	182,1	186,7	217,5	206,7	247,7 Tl. CrO_3.

127° ist der Kochpunkt der gesättigten Lösung. Auch in verdünnter Schwefelsäure löst sich Chromsäure, am wenigsten in einer Säure von 66% H_2SO_4 oder von 84,5%.

Von *konz.* Schwefelsäure wird die Chromsäure ohne Zersetzung aufgenommen; über 250° zerfällt sie in Sauerstoff und Chromoxyd Cr_2O_3.

Chromsäure wirkt korrodierend und ist wegen dieser Eigenschaft giftig (0,625 *g* wirken tödlich). Sie gibt den Sauerstoff mit großer Leichtigkeit an oxydierbare Körper ab; so wird sie durch schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, arsenige Säure und andere Substanzen sowie durch organische Stoffe aller Art, z. B. durch Alkohol, Weinsäure, Oxalsäure, Zucker, Stärke, Papier u. s. w., zu Chromoxyd reduziert, durch Essigsäure jedoch selbst bei längerem Kochen nicht verändert. Beim Erhitzen mit manchen Säuren verhält sie sich wie ein Superoxyd. So bildet sie beim Kochen mit Schwefelsäure unter Sauerstoffentwicklung Chromoxydsalz. Mit starker Salzsäure entwickelt sie Chlor: $CrO_3 + 6\,HCl = CrCl_3 + 3\,H_2O + 3\,Cl$. Äußerst kennzeichnend für Chromsäure ist eine intensive Blaufärbung, die sie in wässeriger Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd gibt. Äther nimmt den blauen, als Überchromsäure bezeichneten Körper auf. Er ist anscheinend keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemisch von Substanzen, die der Formel $2\,CrO_4 + x\,H_2O_2$ entsprechen, in der x = 1 oder 3 oder 5 ist (O. F. WIEDE, *B.* **31**, 516, 523 [1898]; **32**, 378 [1899]; E. H. RIESENFELD, *B.* **38**, 3380 [1905]; vgl. *B.* **41**, 3536, 3941 [1908]). Die Salze dieser Überchromsäure, $CrO_4 \cdot OMe + H_2O_2$, sind blaue und dunkelviolette, leicht zersetzliche Körper.

Ammoniumbichromat, $(NH_4)_2Cr_2O_7$. Gelbrote, monokline Krystalle. *D* 2,15 (2,367). 100 *g* Wasser lösen bei 30° 47,17 *g* Salz. Auch in absolutem Alkohol reichlich löslich. Luftbeständig. Zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen unter Hinterlassung von Chromoxyd. Darstellung durch Eindampfen einer wässerigen Lösung von 2 *Mol.-Gew.* Chromsäure und 1 *Mol.-Gew.* Ammoniak oder von einer Ammoniummonochromatlösung.

Ammoniummonochromat, $(NH_4)_2CrO_4$. Citronengelbe monokline Krystalle. D^{11} 1,886. 100 *g* Wasser lösen bei 30° 40,46 *g* Salz. Gibt schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen Ammoniak ab, in Ammoniumbichromat übergehend. Beim Erhitzen des Salzes tritt heftiges Verglimmen ein, indem sich lebhaft grünes, in Säuren ziemlich leicht lösliches Chromoxyd bildet. Darstellung aus Chromsäure mit überschüssigem Ammoniak.

Bariumchromat, $BaCrO_4$, ist eine amorphe, blaß citronengelbe Substanz, die beim Glühen dunkler wird, kann aber auch in rhombischen Krystallen, isomorph mit Bariumsulfat, erhalten werden. Dichte der Krystalle 4,60. Ist in verdünnter Essigsäure und in Wasser fast unlöslich. Bei 16,07° lösen sich 3,37, bei 28,08° 4,36 *mg/l*. Zur Darstellung gießt man die Lösungen von 200 Tl. Kaliumchromat in 400 Tl. Wasser und von 250 Tl. Bariumchlorid in 750 Tl. Wasser gleichzeitig in viel Wasser und preßt den Niederschlag auf 320 Tl. (= 80%ige Paste) ab. S. auch Chromfarben, Bd. III, 391.

Bleichromate s. Chromfarben, Bd. III, 386.

Cadmiumchromat, $CdCrO_4$. Gelbes Krystallpulver, in Wasser unlöslich und sich beim Erhitzen damit zersetzend. Man erhält die Verbindung durch Erhitzen von Cadmiumoxyd mit Chromsäure und Wasser unter Druck. Die Mutterlaugen liefern ein Dihydrat der Substanz. Durch Fällung von Ammonium- oder Kaliumchromat oder von Kaliumbichromat mit Cadmiumsalzen gewinnt man krystallinische Doppelsalze komplizierter Zusammensetzung, die gegen kaltes Wasser beständig sind, von heißem aber zersetzt werden. Ein derartiges Fällungsprodukt ist das sog. Cadmiumchromgelb (s. Chromfarben, Bd. III, 392).

Calciumchromat, $CaCrO_4$, tritt in einer monoklinen und in einer rhombischen Form auf. Die erstere ist labil und kann leicht in die letztere, stabile Form übergehen. Die stabile Form verwittert langsam an der Luft und verliert bei 100° ihr gesamtes Krystallwasser. Ihre Löslichkeit beträgt bei 0° 9,8, bei 40° 10,4% $CaCrO_4$.

Die Löslichkeit ist durchweg geringer als die der labilen Form, deren Löslichkeit bei 0° 14,75, bei 45° 12,53% $CaCrO_4$ beträgt.

Ferner bildet Calciumchromat noch ein Monohydrat, rhombisch krystallisierend, D^{15} 2,793, und ein ½-Hydrat, das sein Krystallwasser erst bei 400° völlig abgibt. Die Löslichkeit des wasserfreien Salzes ist bei 0° 4,3, bei 50° 1,11, bei 100° 0,42% $CaCrO_4$. Seine Löslichkeit ist geringer als die sämtlicher Hydrate (MYLIUS und v. WROCHEM, Wiss. Abhandl. physik.-techn. Reichsanst. **3**, 449 *B.* **33**, 3686 [1900]).

Calciumchromat entsteht beim Röstprozeß. Im kleinen stellt man es aus Chromsäure und Calciumhydroxyd oder durch Umsetzung von Natriumchromat mit Calciumchlorid her (s. auch Kalkchromgelb. Gelbin unter Chromfarben, Bd. III, 391).

Chromichromate, meist in wasserhaltigem Zustande beschrieben, sind ihrer empirischen Zusammensetzung nach Chromoxyde.

Genauer charakterisiert sind eigentlich nur die Verbindungen $2\,Cr_2O_3 \cdot CrO_3 = Cr_5O_9$ und $Cr_2O_3 \cdot CrO_3 = Cr_3O_6$ oder CrO_2. Erstere bildet braune, violettstichige rhombische Säulen; D^{15} 4, stark magnetisch; geht beim Glühen an der Luft zum Teil in Chromoxyd über; unlöslich in Säuren; wird durch Alkalien langsam in Chromhydroxyd und Chromat zerlegt. Darstellung durch Erhitzen von Chromsäure oder aus Chromylchlorid, dessen Dämpfe man durch ein über 300° heißes, aber nicht zum Glühen erhitztes Rohr leitet. Die zweitgenannte Verbindung ist nur wasserhaltig bekannt, da sie beim Entwässern Umwandlungen unterliegt. Leichtes, schwarzes, sehr hygroskopisches Pulver, unlöslich in Wasser; löst sich langsam in Salzsäure unter Chlorentwicklung; gibt beim Erwärmen mit Alkalien Chromhydroxyd und Chromat. Die Verbindung entsteht beim Erhitzen von Chromhydroxyd im Luft- und Sauerstoffstrom, beim Erhitzen von Chromnitrat auf 400° oder von Ammoniumbichromat bei Luftzutritt auf 190°. Wasserreiche Hydrate der Substanz erhält man als braune Niederschläge aus Chromhydroxyd und Chromsäure, durch Fällung von Chromsalzen mit Chromaten, durch Reduktion von Kaliumbichromat mit Natriumthiosulfat. Sie liefern beim Erhitzen Chromoxyd, indem sie mit dem Wasser auch Sauerstoff verlieren.

Technische Produkte erhält man durch Auflösen von Chromhydroxyd in Chromsäure unter Zusatz von Essigsäure oder Salzsäure. Sie geben ihr Chromoxyd leicht an die Baumwollfaser ab und kommen als Chrombeize GA I, II und III in den Handel. Verwendung von Chromichromaten zur Herstellung chromhaltiger Farbstoffe: *Ciba*, *F. P.* 609 518 [1926].

Eisenchromate. Normale Salze sind nicht bekannt. Wohl aber existieren Doppelsalze, z. B. $FeK(CrO_4)_2 + 2\,H_2O$, erhalten aus Kaliumbichromat durch Umsetzung mit Eisenchlorid, und ein analoges Ammonsalz. Beide stellen rote Blättchen dar, die durch Wasser zersetzt werden. Ein technisches Fällungsprodukt ist das Eisenchromgelb, Sideringelb (s. Chromfarben). Durch Fällung von Kaliumchromat mit Eisenvitriol entsteht ein brauner Farbstoff (s. Chromfarben, Bd. III, 394).

Kaliumbichromat, saures oder doppeltchromsaures Kalium, $K_2Cr_2O_7$, krystallisiert in luftbeständigen wasserfreien, triklinen Säulen oder Tafeln von morgenroter Farbe. *D* 2,721. Das Salz schmilzt bei 395° zu einer dunkelroten, fast schwarzen Masse, welche beim Abkühlen wieder schön rot wird und eine krystallinische Struktur von gleicher Gestalt wie die aus Lösungen erhaltenen Krystalle zeigt. Die Masse zerfällt im weiteren Verlaufe der Abkühlung zu einem feinen Pulver, infolge der nach verschiedenen Richtungen hin ungleichen Zusammenziehung der Krystalle.

Kaliumbichromat hat einen herben, metallischen, kühlenden Geschmack, wirkt ätzend und ist sehr giftig. 100 Tl. Wasser lösen bei 0° 4,6, 10° 7,4, 20° 12,4, 30° 18,4, 40° 25,9, 50° 35,0, 60° 45,0, 70° 56,7, 80° 68,6, 90° 81,1, 100° 94,1, 104,8° 108,2 Tl. Salz. *Spez. Gew.* von Kaliumbichromatlösungen s. KREMERS, *Poggendorf Ann.* 96, 39 [1855]; GERLACH, *Ztschr. analyt. Chem.* 8, 288 [1869]; EWING und MC GREGOR, Trans. Edinburgh 27, 51 [1872].

Bei sehr hoher Temperatur zerfällt Kaliumbichromat in Kaliumchromat, Chromoxyd und Sauerstoff: $2\,K_2Cr_2O_7 = 2\,K_2CrO_4 + Cr_2O_3 + 3\,O$. Mit starker Schwefelsäure erhitzt, liefert es neben Chromalaun Sauerstoff:



$$K_2Cr_2O_7 + 4\,H_2SO_4 = 2KCr(SO_4)_2 + 4\,H_2O + 3\,O.$$

Das Bichromat des Handels ist fast stets von großer Reinheit (98—99%). Meist enthält es etwas Kaliumsulfat (1/2—1%) und einen unbeträchtlichen, in Wasser unlöslichen Rückstand (1/4—1/2%). Ein Chromsäuregehalt von 67,5—68% wird bei der Handelsware garantiert.

Kaliumbichromat ist ein beliebtes Oxydationsmittel. Es dient zur Herstellung von Chromoxyd und zahlreichen anderen Chromfarben (s. d.), kann aber meist durch das billigere Natriumsalz ersetzt werden.

Kaliummonochromat, K_2CrO_4, kommt natürlich als Tarapacait vor. Es existiert in 2 Modifikationen, deren Umwandlungspunkt bei etwa 670° liegt. Die bei niedriger Temperatur stabile Form ist das gewöhnliche Kaliumchromat. Es krystallisiert in citronengelben Säulen oder Nadeln rhombisch bipyramidal, isomorph mit Kaliumsulfat. Beim Erhitzen färben sich die Krystalle immer tiefer rot. Der Farbwechsel findet nicht sprungweise beim Umwandlungspunkt, sondern kontinuierlich statt. Das elektrische Leitvermögen erhöht sich aber sprungweise beim Übergang

der gelben in die rote Form. D^{20} 2,735; *Schmelzp.* 975°. 100 Tl. Wasser lösen bei: −11,37° 54,57, 0° 57,11, 105,8° 88,8 Tl. Salz. 1 Tl. Salz färbt 40000 Tl. Wasser deutlich gelb. In Alkohol ist Kaliumchromat unlöslich. Gegen Phenolphthalein reagiert es neutral, gegen Lackmus alkalisch. *Spez. Gew.* der Lösungen s. SCHIFF, *A.* **110**, 74 [1859]; GERLACH, *Ztschr. analyt. Chem.* 8, 288 [1869].

Kupferchromate. Das Kupferbichromat, $CuCr_2O_7 + 2H_2O$, triklin krystallisierend, ist ohne Interesse, desgleichen das Kupfermonochromat, $CuCrO_4$, durch Erhitzen von Chromsäure mit Kupfercarbonat und Wasser unter Druck erhalten. Es ist ein rotbraunes Krystallpulver, das sich beim Erhitzen unter Abspaltung von Chromoxyd, Kupferoxyd und -oxydul zersetzt. Ein basisches Salz, $3CuO \cdot CrO_3 + 2H_2O$, entsteht beim Fällen einer Kupfersalzlösung mit Natriumchromatlösung. Basisches Kupferchromat findet als braune Farbe Verwendung (s. Bd. **III**, 394). Durch Glühen von Kupferchromat bei Luftzutritt erhält man sog. Chromkupferschwarz (s. Bd. III, 398).

Magnesiumchromat, $MgCrO_4$, bildet mit $7H_2O$ citronengelbe, rhombische Säulen. D^{16} 1,761. Bei 18° lösen 100 *g* Wasser 72,3 *g* Salz. Verliert an der Luft $2H_2O$, bei 120° 3 weitere H_2O, den Rest nur unter Zersetzung. Das Pentahydrat bildet gelbe, durchsichtige, trikline Krystalle. Zur Darstellung setzt man am besten Calciumchromat mit Magnesiumsulfat um, kann aber unter geeigneten Bedingungen auch Alkalichromate mit gewissen Magnesiumsalzen in Reaktion bringen (*I. G.*, *D.R.P.* 443076 [1925]; 444968 [1925]; *E. P.* 253872 [1926]; *F. P.* 617235 [1926]; s. auch GRASSELLI DYESTUFF CORP., New York, *A. P.* 1632299).

Natriumbichromat, $Na_2Cr_2O_7 + 2H_2O$, bildet rote, monokline Säulen, zerfließlich. D^{13} 2,5246. Oberhalb 83° krystallisiert aus der wässerigen Lösung wasserfreies Salz aus. 100 *g* Wasser lösen bei:

10° 170, 20° 180, 30° 197, 40° 220, 50° 248, 60° 283, 70° 323, 80° 386 *g* Salz (als Dihydrat), bei 93° 432, 98° 433 *g* Salz (als Anhydrid).

Spez. Gew. wässeriger Lösungen s. JONES und BASSETT, *Amer. Chem. Journ.* **34**, 290 [1905]; STANLEY, *Chem. News* **54**, 194 [1886].

Das Handelsprodukt hat einen beträchtlichen Gehalt an Natriumsulfat. Der in Wasser unlösliche, kohlige Rückstand ist zuweilen bedeutend, desgleichen anhaftende Feuchtigkeit. Die verschiedenen Handelsformen sind bereits S. 409 besprochen worden. Bei dem amorphen Produkt wird ein Gehalt von 73−74% CrO_3 garantiert.

Natriummonochromat, Na_2CrO_4, krystallisiert aus wässeriger Lösung unterhalb 19,52° als Dekahydrat citronengelb, monoklin aus. *D* 1,526. Schmilzt bei 21°; doch findet schon vorher (bei 19,52°) Übergang in das Hexahydrat statt. Dieses bildet trikline Tafeln, deren Existenzgebiet zwischen 19,52° und 26,6° liegt. Oberhalb dieser Temperatur bildet sich ein monoklines Tetrahydrat, beständig bis 65°, bei dieser Temperatur in wasserfreies Salz übergehend. Letzteres krystallisiert rhombisch bipyramidal, *D* 2,710 bis 2,736; *Schmelzp.* 813°. 100 *g* absoluter Methylalkohol lösen bei 25° 0,345 *g* Na_2CrO_4. 100 *g* Wasser lösen bei:

0° 31,69, 10° 50,0, 18,5° 71,5, 19,5° 79,2 *g* Na_2CrO_4 (als Dekahydrat), bei 21,2° 80,6, 25,9° 86,1 *g* Na_2CrO_4 (als Hexahydrat), bei 30° 87,38, 40° 95,4, 49,5° 103,5, 59,5° 114,4, 62,8° 123,3 *g* Na_2CrO_4 (als Tetrahydrat), bei 70° 122,5, 80° 124,3, 100° 126,0 *g* Na_2CrO_4 (als Anhydrid).

Natriumchromat ist das Reaktionsprodukt des Röstprozesses. Es ist das Ausgangsmaterial für die meisten anderen Chromverbindungen.

Zinkchromat, $ZnCrO_4$, mikroskopische, citronengelbe Prismen, auch mit einem *Mol.* Wasser in ähnlicher Form krystallisierend. Das Krystallwasser geht noch nicht bei 125° weg. Darstellung aus Chromsäurelösung durch Erhitzen mit Zinkcarbonat. Das Salz wird durch Wasser unter Bildung basischer Salze zersetzt. Solche entstehen auch durch Fällung von Zinksalzen mit Natriumchromatlösung und kommen als Zinkgelb in den Handel. Unter Zinkgelb versteht man auch das Doppelsalz, Zinkchromat-Kaliumbichromat. Zinkchromat-Calciumchromat ist „gelbes Ultramarin" (s. Bd. III, 391).

Verwendung der Chromate und Bichromate. Die Chromate und die aus ihnen dargestellten Bichromate sind die Ausgangsstoffe der meisten anderen Chromverbindungen, insbesondere des Chromoxyds und der Chromfarben (s. o.), der Chromalaune u. s. w. Die wichtigste Verwendung der Bichromate beruht auf ihrer Oxydationskraft. Sie dienen als Oxydationsmittel bei einer großen Anzahl chemischer Prozesse, so bei Darstellung von Anthrachinon, Benzoesäure, Chinon, künstlichem Campher u. s. w. Auf der gleichen Eigenschaft beruht die Verwendung zum Bleichen von

Ölen (Palmöl) und Wachs, zur Reinigung von Holzessig, zur Herstellung von Zündmassen und Explosivstoffen, zum Ätzen von Indigo u. s. w. Man braucht sie ferner als Beizen im Zeugdruck, zur Herstellung von Chromtinte, zum Härten und Konservieren anatomischer Präparate, zum Gerben tierischer Häute. Wichtig ist ferner die Anwendung der Chromate in der Photographie. Mit Chromaten versetzte, reduzierend wirkende Substanzen, wie Gelatine, Eiweiß, Gummi, werden an den vom Licht getroffenen Stellen in Wasser unlöslich (Lichtdruckverfahren mit Chromgelatineplatten). Von eben dieser Fähigkeit macht man bei Verwendung von Chromleimen Gebrauch.

B. Chromoxydverbindungen.

Die Chromoxydsalze (Chromisalze) existieren in 2 Formen, charakteristisch unterschieden durch Farbe und Konstitution. Die violette Form ist der normale Typus. Salze dieser Art zeigen in Lösung die Reaktionen der Chromikationen. Mit denselben Anionen bilden sich aber auch grün gefärbte Salze, die das Chrom in komplexer Form von großer Beständigkeit enthalten und vielfach mit den entsprechenden violetten Salzen isomer oder doch nahe verwandt sind. Die violetten Salze gehen sehr leicht, sowohl in fester Form (bei höherer Temperatur unter Abgabe von Wasser), aber auch in Lösung in die grünen Salze über. Diese Umwandlung, schon seit langem bekannt, ist besonders beim Chromalaun studiert worden. Seine kalt bereitete frische Lösung liefert beim Konzentrieren das schön krystallisierte violette Salz. Beim Erwärmen, schon von 60° ab, wird die Lösung grün und scheidet nunmehr beim Eindampfen keine Krystalle mehr, sondern einen grünen Sirup ab. Nach dieser Umwandlung gibt die Lösung keine Chromireaktionen mehr, und auch das Sulfation ist nicht mehr restlos fällbar. In der Kälte erlangt die grüne Verbindung sowohl die violette Farbe wieder wie auch die chemischen Eigenschaften. Ähnlich verhalten sich die anderen Chromisalze.

Nach moderner Auffassung muß man annehmen, daß die violetten Salze unbeständiger Natur sind und langsam bei niedriger, schneller bei erhöhter Temperatur in die grünen Umwandlungsprodukte übergehen, so daß bei etwa 100° praktisch diese allein existieren, bei niedriger Temperatur die violette Form vorherrscht und in allen Fällen ein von Temperatur, Konzentration und Lösungsverhältnissen abhängiger Gleichgewichtszustand besteht. Die violetten Salze sind normal dissoziierende Verbindungen, die in $Cr^{\cdots}$ und $3\,A'$ zerfallen, die grünen Salze Komplexverbindungen, in denen die $Cr^{\cdots}$-Reaktionen ganz, die des betreffenden Anions wenigstens zum Teil verschwunden sind. Diese Komplexverbindungen sind zum Teil weitgehend hydrolytisch gespalten. Der Grad der Hydrolyse und das Mengenverhältnis der beiden Formen sind in hohem Grade von der Natur des Anions abhängig, desgleichen die Geschwindigkeit, mit der das Gleichgewicht erreicht wird, und die Beständigkeit der Komplexe. Daher wird Chrominitratlösung erst bei höherer Temperatur und langsam grün, um beim Abkühlen sofort wieder in die violette Modifikation überzugehen, während bei dem stärker komplexbildenden Chlorion die Rückbildung viel langsamer vor sich geht und beim Sulfation die grüne Modifikation noch wesentlich größere Beständigkeit aufweist.

Über diese Verhältnisse muß hier Klarheit geschaffen werden, weil sie technisch von großer Wichtigkeit sind und mehrfach bei den einzelnen Verbindungen, die im folgenden besprochen werden, in Erscheinung treten.

Die technische Darstellung der Chromoxydverbindungen hat in den letzten Jahren eine reiche Bearbeitung erfahren. Während man früher fast ausnahmslos die Chromoxydverbindungen technisch nur aus den Bichromaten herstellen konnte, da einerseits die Auflösung des Chromeisensteins direkt nicht durchführbar war, andererseits aber auch brauchbare Trennungsmethoden von Chrom und Eisen in der 2- bzw. 3wertigen Form nicht bekannt waren, hat man im Laufe der letzten Jahre, namentlich dank den Bemühungen der *I. G.*, eine ganze Anzahl von Verfahren

kennengelernt, welche die direkte Gewinnung von Chromisalzen aus Chromeisenstein gestatten.

Die *I. G.* hat sich die Auflösung des Chromeisensteins in Säure und die Gewinnung reiner Chromsalze aus diesen Auflösungen in einer Reihe von Patenten schützen lassen. Außer dem Chromeisenstein ist auch das Ferrochrom ein brauchbares Ausgangsmaterial zur Herstellung von Chromoxydverbindungen, insbesondere von Chromalaun (HULTMANN), geworden. In verschiedenen Patenten ist hier die Trennung des Chroms vom Eisen niedergelegt.

Die Trennungsverfahren scheiden sich in 2 Gruppen. In der 1. Gruppe sind diejenigen Patente zu nennen, bei welchen eine Trennung des Chroms vom Eisen dadurch erfolgt, daß Chrom in 3wertiger Form mit Alkali vor Eisen in 2wertiger Form gefällt wird. Bei der 2. Gruppe wird das Eisen zunächst in 3wertige Form übergeführt und die leichte Hydrolysierbarkeit der 3wertigen Eisenverbindung gegenüber der 3wertigen Chromverbindung zur Abscheidung des Eisens benutzt. Es darf jedoch nicht unerwähnt bleiben, daß anscheinend z. Z. noch keine Trennung der Eisen- und Chromverbindungen auf chemischem Wege praktisch durchgeführt wird, sondern daß die Darstellung der Chromiverbindungen im großen nach wie vor über die Chromate erfolgt. Bei der Gewinnung von Chromalaun erfolgt die Trennung vom begleitenden Eisenvitriol gleichfalls nicht durch chemische Prozeduren, sondern durch fraktionierte Krystallisation.

1. ***Chromacetat*** s. Essigsäure.

2. ***Chromalaun*** s. Bd. **III**, 426.

3. ***Chromchlorat*** s. Chlorate, Bd. **III**, 304.

4. ***Chromchlorid,*** $CrCl_3$, ist eine in prachtvollen pfirsichroten Blättchen krystallisierende, glänzende glimmerartige Masse, welche beim Erhitzen schwarz wird, um beim Abkühlen die ursprüngliche Farbe wieder anzunehmen, und bei Rotglut sublimierbar ist. Sie läßt sich wie Talg und Musivgold auf der Haut zerreiben. D^{15}_{4} 2,757. An der Luft verwandelt sich das Chlorid beim Glühen in Chromoxyd. Es löst sich selbst in kochendem Wasser nur wenig, u. zw. mit grüner Farbe, leicht dagegen schon bei gewöhnlicher Temperatur, sobald ihm etwas Chromchlorür als Katalysator beigemengt ist. Von letzterem genügt $\frac{1}{40\,000}$ des Chlorids, um die Lösung, die unter Wärmeentwicklung erfolgt, herbeizuführen. Auch Zinnchlorür, Eisenchlorür und andere Reduktionsmittel haben den gleichen Erfolg, desgleichen elektrolytische Reduktion (*I. G.*, *E. P.* 271 016 [1926]). Aus der Flüssigkeit scheiden sich beim Eindunsten smaragdgrüne Krystalle (Schuppen, 6seitige Täfelchen) von der Formel $CrCl_3 \cdot 6\,H_2O$ ab. Sie schmecken süß, sind hygroskopisch und verlieren im Vakuum leicht 2 *Mol.* H_2O. Wasser und Alkohol lösen die Verbindung leicht, Aceton nimmt nur wenig Substanz auf, Äther nichts. Dasselbe Hydrat entsteht auch durch Auflösen von Chromhydroxyd in Salzsäure sowie beim Kochen von Chromsäure mit *konz.* Salzsäure. Die violette (graublaue) Modifikation des Salzes krystallisiert in monoklinen 6seitigen Säulchen, schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 95^0 und ist zerfließlicher als das grüne Salz. Sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol mit blauer Farbe, unlöslich in Aceton. Man stellt sie dar, indem man eine 50grädige Lösung des grünen Chlorids $^1/_2{}^h$ kocht, dann unter 0^0 abkühlt und mit Chlorwasserstoff sättigt. Leichter erhält man die Substanz, wenn man eine Lösung von violettem Chromalaun oder Chrominitrat in Salzsäure mit Chlorwasserstoff sättigt. Schließlich existiert noch ein drittes Isomeres, das hellgrüne (blaugrüne) Hexahydrat, das noch hygroskopischer als die beiden vorgenannten Isomeren ist, sich in Wasser, Alkohol und Aceton sehr leicht löst und zum Unterschied von den Isomeren auch von einem Gemisch gleicher *Vol.* Äther und rauchender Salzsäure aufgenommen wird. Nach WERNERs Anschauungen (s. WERNER und GUBSER, *B.* **34**, 1579 [1901]) kommt dem violetten Hexahydrat die Formel $(Cr[H_2O]_6)Cl_3$ zu,

dem hellgrünen die Formel $(CrCl[H_2O]_5)Cl_2 \cdot H_2O$ und dem dunkelgrünen die Formel $(CrCl_2[H_2O]_4)Cl \cdot 2H_2O$. Auf weitere Hydrate des Chromchlorids soll hier nicht eingegangen werden.

Am zweckmäßigsten wird das wasserfreie Chlorid jetzt durch Erhitzen von Chrommetall im Chlorstrom erhalten. Früher formte man aus Chromoxyd, Kienruß und Kleister kleine Kugeln, die man nach dem Trocknen und Glühen bei hoher Temperatur in Tiegeln dem Chlor aussetzte (FR. WÖHLER, *A.* **111**, 233 [1859]).

Nach dem *D. R. P.* 281 996 [1913] der *BASF* gewinnt man das Salz aus dem Chromeisenstein, indem man das Erz bei Gegenwart eines Reduktionsmittels (Kohle, Koks, Kohlenoxyd) mit Chlor oder Chlorwasserstoff bei hoher Temperatur behandelt. Es bilden sich dabei Eisen- und Chromchlorid, und da die Eisenverbindung wesentlich flüchtiger ist als die Chromverbindung, gelingt eine Trennung der beiden Körper leicht. Das Eisenchlorid setzt sich in dem kälteren Teile des Apparates ab, während das Chromchlorid im wesentlichen im Rückstande und in dem heißeren Teile der Apparatur verbleibt.

Ganz ähnlich bewirken die Trennung die MATHIESON ALKALI WORKS (*F. P.* 622 734) sowie W. H. DYSON und L. AITCHISON (*E. P.* 176 729 [1920]). Dasselbe Trennungsverfahren (*I. G., E. P.* 619 066 [1926]) läßt sich auch mit dem Chloridgemisch durchführen, das man aus Ferrochrom mit Chlor in exothermer Reaktion (*I. G., E. P.* 269 028 [1926]) erhalten halt.

Technische Bedeutung dürfte das Verfahren nicht besitzen.

Nach einer Patentanmeldung der *BASF*, B 114 973 kann man aus einer durch Behandeln von Chromeisenstein mit Chlor und Salzsäure erhaltenen Mischung von Eisen- und Chromchlorid das Chromchlorid gewinnen, indem man das Salzgemisch in Wasser auflöst und in großer Verdünnung längere Zeit am Rückflußkühler kocht. Es scheidet sich dann das Eisen als rotbrauner, leicht filtrierbarer Niederschlag ab, und man kann nach Abtrennung des Niederschlages das Chromchlorid durch Eindampfen gewinnen.

Eine Modifikation der vorstehenden Verfahren findet sich in dem *D. R. P.* 443 624, nach welchem man eine Abscheidung des Eisens aus Auflösung von Ferrochrom in Salzsäure auch dann erzielen kann, wenn man in großer Verdünnung, vorteilhaft bei über dem Siedepunkt liegender Temperatur, längere Zeit kocht. Es tritt dann ebenfalls Hydrolyse ein, und es scheidet sich das Eisen als Eisenoxyd bzw. Eisenoxydhydrat oder basisches Eisensalz ab und ist leicht von der Flüssigkeit zu trennen.

Auch mit Wasserdampf läßt sich bei geeigneter Temperatur das Eisenchlorid hydrolysieren, während das Chromsalz dabei unverändert bleibt (*BASF, D. R. P.* 410 927 [1924]).

Nach dem *D. R. P.* 444 798 der *I. G.* kann man das Chromerz mit Säure ohne Zugabe oxydierender Mittel auch in Salzsäure lösen, wenn man dabei unter Druck und 220° arbeitet. Man erhält dann eine Lösung, welche Chrom und Eisenchlorür enthält. Da das Eisen in 2wertiger Form gelöst ist, gelingt eine Trennung von dem Chrom leichter. Unter Umständen soll eine vorherige Behandlung des Erzes bei höherer Temperatur mit reduzierenden Gasen vorteilhaft sein.

5. Chromfluorid, CrF_3, ist eine grüne, krystallinische, in Wasser unlösliche Masse. Sie schmilzt bei sehr hoher Temperatur und sublimiert bei 1200° in glänzenden, rhomboedrischen Krystallen. *D* 3,78. Zur Darstellung des Hydrates löst man Chromhydroxyd in Flußsäure und dampft ein. Das bei geeigneter Konzentration auskrystallisierende Hydrat, $CrF_3 + 3{,}5$ oder $4\,H_2O$, wird in der Färberei und im Zeugdruck als Beize verwendet. Beschweren von Seide mit Chromfluorid s. W. ROTH, *D. R. P.* 298 235 [1916]. Außerdem existieren noch violette Hydrate mit 9 und 6 H_2O. Vgl. O. RUFF, *B.* **47**, 658 [1914].

6. Chromoxyde. *a)* Chromoxyd, Cr_2O_3. Existiert in amorpher, krystallinischer und deutlich krystallisierter Form, die je nach der Darstellung ver-

schiedene Nuance und Deckkraft als Malerfarben haben und sich auch durch Reaktionsfähigkeit unterscheiden. Das amorphe Produkt ist lebhaft grün; doch ist die Farbe von der Art der Darstellung sehr abhängig. Das krystallisierte Chromoxyd ist metallisch schwarz, gepulvert grün, oder bildet Flitter mit dem Glanz der Goldkäferflügeldecken. Es krystallisiert rhomboedrisch-hexagonal, besitzt etwa die Härte des Korunds und ritzt Quarz und Topas. Die *D* wird zu 5,01, 5,2 und 6,2 angegeben, der *Schmelzp.* je nach den Versuchsbedingungen bei 2000°, 2060–2080° und 1990° ± 10°. Bei sehr hoher Temperatur ist Chromoxyd etwas flüchtig. Es ist magnetisch.

Das nichtgeglühte Oxyd löst sich bei mäßiger Wärme in Säuren. Es wird eine Temperatur von 900° genannt, nach deren Überschreiten Unlöslichkeit eintritt. Doch soll einmal aufgeglühtes Chromoxyd noch von Flußsäure oder Schwefelsäure in Lösung gebracht werden, wenn man eine Spur Chromsäure hinzufügt (J. WEISE, *D. R. P.* 134 103), und nach JOVITSCHISCH (*Monatsh. Chem.* **30**, 47 [1909]) soll *konz.* Salpetersäure auch geglühtes Oxyd lösen. Offenbar spielt außer der Temperatur auch die Dauer des Erhitzens eine Rolle. Sauerstoff verwandelt nichtgeglühtes Oxyd bei 440° in grauschwarzes Chromichromat; Schwefelwasserstoff liefert bei derselben Temperatur Chromsulfid, trocknes Chlor Chromchlorid, mäßig feuchtes Chlor Chromylchlorid. Geglühtes Chromoxyd reagiert bei 440° nicht mit Sauerstoff, Schwefelwasserstoff und Chlor; erst bei Rotglut liefert es mit letzterem Chromchlorid und Chromylchlorid. Es wird von siedender Permanganatlösung, von Salpetersäure, Bleisuperoxyd oder Mangandioxyd oder Kaliumchlorat zu Chromsäure oxydiert.

Chromoxyd wird von Kohle erst bei heftiger Weißglut, von Kalium und Natrium bei niedrigerer Temperatur reduziert. Die Reduktion mit Magnesium und Aluminium dient vorzugsweise zur Darstellung des Metalls. Beim Glühen mit Kohle im Chlorstrom entsteht Chromchlorid, beim Glühen mit Alkali im Sauerstoffstrom oder mit Kaliumchlorat bildet sich Chromat. Glasflüssen erteilt Chromoxyd eine smaragdgrüne Färbung, indem es sich wenig löst, während überschüssiges Oxyd sich in farbig schillernden Blättchen ausscheidet (Chromaventuringlas). Durch Verschmelzen mit Aluminiumoxyd erhält man die künstlichen Rubine.

Das amorphe Chromoxyd erhält man beim Glühen von Chromhydroxyd, Chromsäure, Ammonchromat, Ammonbichromat, am besten unter Luftabschluß, beim Glühen von Kaliumchromat oder -bichromat mit Schwefel, beim Glühen von Kaliumbichromat mit Salmiak im geschlossenen Tiegel, beim Glühen mit Stärke oder Kohle, durch Entzünden eines Gemisches von Natriumbichromat und Glycerin. Aus Ammonbichromat erhält man es als sehr lockeres Produkt in der eigentümlichen Form aufgerollter Teeblätter. Bei allmählichem Erhitzen von Chromhydroxyd beobachtet man ein förmliches Erglühen oder Verglimmen bei der Bildung des Oxyds, wobei starke Selbsterhitzung eintritt.

Das krystallinische Produkt entsteht aus dem amorphen durch Erhitzen im Sauerstoffstrom oder mit Calciumcarbonat oder Bortrioxyd, durch Schmelzen und Erstarrenlassen, durch Auskrystallisieren aus dem Glasfluß (s. o.).

Das krystallisierte Chromoxyd bildet sich aus Chromichlorid durch Zersetzung bei hoher Temperatur an der Luft, aus Kaliumchromat durch Glühen im Chlor- oder Chlorwasserstoffstrom, aus Kaliumbichromat durch sehr langes Glühen oder Erhitzen mit Kochsalz auf Rotglut, beim Durchleiten von Chromylchlorid durch glühende Röhren u. s. w.

Für technische Zwecke stellt man das Chromoxyd durch Glühen eines Gemisches von Kaliumbichromat und Schwefel her. Eine Mischung wird im Flammofen abgebrannt, der Rückstand gemahlen und mit Wasser ausgelaugt, wobei das Chromoxyd zurückbleibt.

Das nach technischen Methoden gewonnene Produkt (s. Chromfarben) ist umso heller, je mehr Schwefel zur Darstellung verwendet wird. Nach dem *D. R. P.* 392 289 von *Griesheim* soll man ein besonders hell gefärbtes Chromoxyd erhalten,

wenn man der Mischung von Bichromat und Schwefel zur Herabminderung der Reaktionstemperatur 30% eines bereits abgebrannten Reaktionsgemisches zusetzt.

A. E. GESSLER (*D. R. P.* 341 494 [1915]) gewinnt das Oxyd in guter Ausbeute, indem er calciniertes Alkalidichromat mit Schwefel unter Zusatz einer geringen Menge Alkalichlorat entzündet. C. J. HEAD erhitzt Natriumchromat mit Kohle und Schwefel in geschlossener Kammer auf helle Rotglut und erhält beim Auslaugen mit Wasser außer dem unlöslichen Oxyd Natriumsulfid als Nebenprodukt (*D. R. P.* 381 349 [1921]; *F. P.* 529 837 [1921]; *E. P.* 166 289 [1920]; *A. P.* 1 422 703 [1921]).

Auch durch Glühen von Chromhydroxyd und Chromnitrat kann Chromoxyd im großen dargestellt werden.

Für die Herstellung von Chrommetall nach dem Thermit-Verfahren wird ein vollkommen schwefelfreies Chromoxyd verlangt. Man erhält es in folgender Weise: Man verdampft Alkalimonochromatlaugen mit Stärke, Holzkohle und Sägemehl zur Trockne, steigert allmählich die Hitze etwas, worauf das Gemisch ins Glühen kommt. Es verwandelt sich, ohne daß weitere Wärmezufuhr notwendig ist, in Chromoxyd und Alkalicarbonat, welches letztere durch Auslaugen entfernt wird.

Man benutzt das Chromoxyd zum Malen auf Porzellan, u. zw. auf und unter der Glasur, da es die Glut des Porzellanofens verträgt, ohne sich zu verflüchtigen. Die Hauptverwendung findet es zur Herstellung von metallischem Chrom und als Malerfarbe. Die Verwendung zur Herstellung von Chromaventuringlas und künstlichen Rubinen wurde schon oben erwähnt. Chromoxyd wird oft als Katalysator gebraucht.

b) Chromhydroxyd, $Cr(OH)_3$. Die Eigenschaften dieser Verbindung sind von dem Darstellungsverfahren sowie anderen, äußeren Bedingungen abhängig und schwanken innerhalb ziemlich weiter Grenzen. Ältere Angaben sind meist wertlos, weil auf diese Verhältnisse nicht genügend Rücksicht genommen wurde. Nach moderner Auffassung ist Chromhydroxyd ein Kolloid, gleich den Hydroxyden des Eisens, Aluminiums, Siliciums u. s. w. Gleich vielen anderen Kolloiden zeigt es in auffallender Weise die Erscheinung des Alterns, d. s. zeitliche Veränderungen sämtlicher Eigenschaften, der Struktur, des Wassergehaltes, der Löslichkeit und Reaktionsfähigkeit. Die Geschwindigkeit des Alterns ist relativ gering beim Aufbewahren mit Wasser; sie wächst stark mit der Temperatur und ist in alkalischer Lösung besonders groß. Das Altern stellt einen kontinuierlichen Übergang einer labilen in eine stabile Form dar.

Aus verdünnter violetter Chromisalzlösung mit Ammoniak gefällt, bildet Chromhydroxyd einen hellgraublauen, voluminösen, in Wasser sehr wenig löslichen Niederschlag. (Mit Alkalilauge erzeugte Fällungen enthalten Alkali, das ihnen durch kochendes Wasser nicht völlig entzogen werden kann.) Dieses Produkt löst sich leicht in Säuren, nicht in Ammoniak, wohl aber in Alkalihydroxyden. Mit zunehmendem Alter wird die Löslichkeit in Alkalien immer geringer. Die Lösungen scheiden allmählich das Hydroxyd wieder ab, u. zw. umso später, je höher der Alkaliüberschuß ist. Erwärmen beschleunigt die Abscheidung. Je konzentrierter die Lauge ist, umso höher liegt die Abscheidungstemperatur. Bei gleicher Temperatur liegt sie für Kalilauge höher als für Natronlauge. In den Lösungen liegt das Chromhydroxyd zum größten Teil als Kolloid gelöst vor, zum kleineren Teil auch als Chromit.

Das bei höherer Temperatur (220° im Wasserstoffstrom) bis auf etwa 1 *Mol.* H_2O entwässerte Hydroxyd ist in kochenden Säuren nicht mehr löslich. Als Kolloid bildet Chromhydroxyd keine bestimmten Hydrate, sondern besitzt einen, nach den äußeren Bedingungen wechselnden, nach oben allerdings begrenzten Wassergehalt, der von etwa 11 *Mol.* nach der Darstellung bis auf etwa 2,3 *Mol.* beim Erhitzen bis auf etwa 200° heruntergeht. Selbst bei langem Erhitzen auf 420° hält das Hydroxyd noch 1,3% Wasser fest. Durch das Erhitzen altert das Hydroxyd; seine Aufnahmefähigkeit für Wasser, seine Löslichkeit in Säuren und Alkalien nehmen ab. Bei

starkem Erhitzen an der Luft (aber auch im Kohlendioxydstrom) geht das Hydroxyd unter Feuererscheinung in Chromoxyd über (s. o.).

Noch nicht spruchreif ist die Frage, ob es verschiedene Modifikationen des Chromhydroxyds gibt, entsprechend den violetten und grünen Salzlösungen. Tatsächlich hat man aus diesen Lösungen Arten von Hydroxyden dargestellt, die stets wieder violette oder grüne Salzlösungen ergaben (BERZELIUS, Lehrbuch, 5. Aufl., II, 315 [1848]; RECOURA, *Compt. rend. Acad. Sciences* **100**, 1227; *Ann. Chim.* [6] **10**, **1** [1887]). Doch können die beobachteten Tatsachen auch als Alterserscheinungen gedeutet werden.

Man stellt Chromhydroxyd aus irgendwelchen Chromisalzen durch Fällung der Lösung mit Ammoniak oder auch Alkalicarbonat her. Man kann aber zur Darstellung auch vom Ferrochrom ausgehen, indem man eine Auflösung von Ferrochrom in Salz- oder Schwefelsäure mit Alkalihydroxyden, Alkalicarbonaten, Erdalkalihydroxyden oder -carbonaten versetzt. Es fällt dabei zunächst ein graublauer Niederschlag von Chromhydroxyd aus, während das in 2wertiger Form vorhandene Eisen erst nach der vollkommenen Ausfällung des Chroms gefällt wird. Es gelingt auf diese Weise eine Trennung von Chrom und Eisen (*Griesheim, E. P.* 204 886 [1922]; *F. P.* 556 453 [1922]).

Nach dem *D. R. P.* 408 867 von KINZELBERGER soll man ein gut filtrierbares gipshaltiges Chromhydroxyd zur Weiterverarbeitung auf Chromsalze bekommen, wenn man eine Auflösung von Ferrochrom in Schwefelsäure bei 80° mit Kalk fällt, wobei nur soviel Kalk zugesetzt wird, als zur Fällung des Chroms notwendig ist (s. auch *E. P.* 188 338 [1922]; *F. P.* 552 479 [1922] derselben Firma).

Nach dem *D. R. P.* 418 050 [1924] der Chemischen Fabriken RHENANIA-KUNHEIM A. G. soll man an Stelle von Alkalihydroxyden oder -carbonaten bzw. Erdalkalihydroxyden oder -carbonaten die Fällung mit Eisenhydroxydul oder Ferrocarbonat bewerkstelligen. Schließlich kann man aus Chromaten oder Chromsäure auch durch alkalische Reduktion Chromhydroxyd darstellen. Man erhitzt die Verbindungen mit Glucoselösung (mindestens 2 *Mol.* CrO_3 auf 1 *Mol.* Glucose), so daß eine freiwillige heftige Reaktion eintritt (*t. Meer, D. R. P.* 292 616 [1913]).

Verwendung findet Chromhydroxyd zur Herstellung von Chromoxyd, Chromsalzen und als Guignetsgrün in der Malerei (s. Bd. **III**, 395, Chromfarben).

7. Chromnitrat, $Cr(NO_3)_3 + 9\,H_2O$, krystallisiert in schief rhombischen purpurfarbenen Prismen, die bei 36,5° zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit schmelzen, leicht löslich in Alkohol und Wasser. Die wässerige Lösung sieht im auffallenden Licht blauviolett, im durchfallenden Licht rot aus. Beim Erhitzen wird die Lösung grün; beim Abkühlen kehrt die ursprüngliche Farbe zurück. Die Lösung kann beträchtliche Mengen Chromhydroxyd aufnehmen. Beim Glühen von Chromnitrat hinterbleibt ein schön grünes lockeres Chromoxyd. O. M. HALSE (*Chem.-Ztg.* **36**, 962 [1912]) und M. Z. JOWITSCHITSCH (*Monatsh. Chem.* **30**, 40 [1909]; **33**, 9 [1912]) erhielten Chromnitrate mit 7,5 *Mol.* H_2O. Chromnitrat entsteht beim Auflösen von Chromhydroxyd in Salpetersäure oder bei der Umsetzung von Chromsulfat mit Bariumoder Calciumnitrat. Man kann es aber auch aus Chromerz direkt gewinnen.

Nach dem *D. R. P.* 405 924 der *BASF* wird Chromerz nach einer Behandlung mit Wasserstoff oder anderen reduzierenden Gasen bei 500—700° mit hoch*konz.* Salpetersäure am Rückflußkühler gekocht; man erhält eine Auflösung des Erzes, indem sich Chromnitrat und Eisennitrat bilden. Das Chromerz soll gegenüber der Salpetersäure im Überschuß vorhanden sein. Zweckmäßig ist ein Zusatz von Lauge, herrührend von einem früheren Aufschluß.

Nach dem *D. R. P.* 410 926 der *BASF* soll man die Auflösung des Chromerzes in Salpetersäure wesentlich beschleunigen können, wenn man der Säure seltene Erden, insbesondere Cer- oder Manganverbindungen, zusetzt; schon die Zugabe von 0,3% Cer- oder Mangannitrat oder -sulfat soll die Lösungsgeschwindig-

keit verdoppeln. Auch hier soll eine vorherige Reduktion des Erzes bei hoher Temperatur auf den Gang der Reaktion günstig wirken. Die Trennung vom Cernitrat scheint aber keinesfalls einfach zu sein.

Nach dem *D. R. P.* 410927 der *BASF* kann man aus dem erhaltenen Salzgemisch reines Chromnitrat herstellen, wenn man es durch einen Drehrohrofen mit säurebeständigen Wandungen durchgehen läßt, dem ein Strom von überhitztem oder gesättigtem Wasserdampf von 140—160° entgegenströmt. Hierbei wird das Eisennitrat unter Abscheidung von Salpetersäure zersetzt, während das Chromnitrat bei den angegebenen Temperaturen unzersetzt bleibt. Man kann es dann von dem wasserunlöslichen Eisenoxyd oder -hydroxyd durch Auslaugen abtrennen. Die Hydrolyse des Eisennitrats gelingt auch in wässeriger Lösung. Man kocht sie nach dem *D. R. P.* 443624 der *I. G.* längere Zeit. Das Eisenhydroxyd scheidet sich als rotbrauner, leicht filtrierbarer Niederschlag ab, während das gesamte Chrom in Lösung bleibt. Aus der Lösung kann man nach Abtrennen des Niederschlages durch Eindampfen reines Chromnitrat gewinnen. Je verdünnter die Lösung ist, desto leichter gelingt die Abscheidung des Eisens.

Chromnitrat findet als Beize im Zeugdruck Verwendung.

8. Chromrhodanat, $Cr(S\cdot CN)_3$, entsteht beim Auflösen von Chromhydroxyd in Rhodanwasserstoffsäure als grünviolette Lösung, die beim Verdunsten über Schwefelsäure eine grüne, glasige, hygroskopische Masse hinterläßt. Man kann die Verbindung auch in violetten Krystallen beobachten, die aber nicht isolierbar sind. Das Rhodanat ist in Wasser, Alkohol, Äther und Essigester mit weinroter Farbe löslich, die beim Erhitzen grün wird, um beim Erkalten wieder rot zu werden. Technisch erhält man eine Chromrhodanat enthaltende Lösung durch Umsetzung von Chromalaun mit Bariumrhodanat. Sie dient hauptsächlich beim Druck von Blauholzschwarz als Beize. Doppelsalze des Chromrhodanats mit Alkalirhodanaten Ammonrhodanat u. s. w. leiten sich von der komplexen Chromirhodanwasserstoffsäure $Cr(S\cdot CN)_6H_3\cdot xH_2O$ ab.

9. Chromsulfate. *a)* Chromsulfat, $Cr_2(SO_4)_3$. Das wasserfreie Salz, entsteht, wenn die grüne Lösung von Chromhydroxyd in überschüssiger Schwefelsäure abgedampft wird, bis die Säure zu entweichen beginnt, oder durch Erhitzen des normalen violetten Sulfats (s. u.) im Kohlendioxydstrome auf 280° und weiteres Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz. Es ist ein pfirsichblütfarbenes Pulver, unlöslich in Wasser und Säuren, geht aber bei Zusatz von etwas Zink mit letzteren in Lösung. Es dürfte wohl ein Komplexsalz sein.

Das gewöhnliche, normale violette Salz enthält 18 H_2O. Es krystallisiert in regulären Oktaedern, in Wasser reichlich mit violettblauer Farbe löslich. Man erhält die Verbindung: 1. durch Lösen von Chromhydroxyd in warmer *konz.* Schwefelsäure und Lösen der nach einigen Wochen ausgeschiedenen grünblauen Krystallmasse in Wasser u. s. w. 2. Durch Lösen von Chromhydroxyd in kochender, verdünnter Salpetersäure, Zusatz von Schwefelsäure nach dem Erkalten und Fällen mit Alkohol. 3. Durch Reduktion von Chromsäure, gelöst in verdünnter Schwefelsäure, mit Alkohol unter Kühlung. 4. Durch Zusatz von Schwefelsäure zu Chromalaunlösung. Weitere Hydrate mit 17, 16, 15, 14 u. s. w. H_2O sind wenig untersucht. Das violette Sulfat verhält sich wie eine normal dissoziierende Verbindung.

Es existieren ferner mehrere, konstitutionell verschiedene normale grüne Sulfate, die sämtlich amorph und deshalb nicht sicher zu charakterisieren sind. Es sind entweder grüne Pulver oder spröde Lamellen, sehr hygroskopisch. Der Wassergehalt wird ganz verschieden angegeben, als Höchstgehalt 8 *Mol.* Einzelne dieser Salze zeigen weder die $Cr^{\cdots}$ noch die SO_4''-Reaktionen, sind also als reine Komplexsalze („Chromischwefelsäure") aufzufassen. Durch Erhitzen wird die Lösung der Sulfate wesentlich dunkler grün und erleidet eine Modifikation, die durch konstitutionelle Umänderung bedingt ist. Die Dichte der violetten und grünen Lösungen wurde von GERLACH (*Ztschr. analyt. Chem.* 26, 503 [1887]) und M. A. GRAHAM (*Amer. Chem. Journ.* 48, 145 [1912]) gemessen.

Die WERNERschen Vorstellungen geben eine ausreichende Erklärung für die Existenz der violetten und grünen Salze sowie das Verhalten ihrer Lösungen.

Zur technischen Darstellung von Chromsulfat löst man Chromhydroxyd in verdünnter Schwefelsäure, oder man geht direkt von Chromerz oder von Ferrochrom aus.

Eine Lösung von schwefelsaurem Chromoxyd erhält man nach dem *D. R. P.* 143251 von *Griesheim*, wenn man Chromeisenstein mit mehr als der erforderlichen Menge Schwefelsäure unter Zusatz eines Oxydationsmittels auf 125—150° erhitzt. Dabei geht fast das ganze vorhandene Eisen in unlösliches weißes Ferrisulfat über, während alles Chrom, an Schwefelsäure gebunden, in Lösung geht und vom Ferrisulfat durch Filtration getrennt werden kann (vgl. *E. P.* 187636 [1921] von C. K. POTTER und F. ROBINSON).

Dieses Verfahren hat jedoch den Übelstand, daß man nur sehr stark saure Lösungen von Chromsulfat erhalten kann. Außerdem gelingt es auch nicht, den Chromeisenstein vollkommen aufzuschließen. *Griesheim* hat diese Übelstände erkannt und sich in einem weiteren *D. R. P.* 369816 die Anwendung von Druck bei dem Aufschluß schützen lassen. Hierdurch soll die Möglichkeit gegeben sein, den Überschuß an Schwefelsäure zu vermeiden. Praktisch dürfte aber auch auf diese Weise eine technisch reine Chromsulfatlösung nicht zu erhalten sein, da gleichzeitig mit dem Chrom auch Tonerde und Magnesium, die in jedem Chromeisenstein enthalten sind, mit in Lösung gehen.

Das Verfahren von *Griesheim* hat noch verschiedene Modifikationen erfahren; so wollen nach dem *D. R. P.* 447537 P. ASKENASY und W. MOHRSCHÜTZ den vollkommenen Aufschluß von Chromerz dadurch erreichen, daß sie das Erz vor der Behandlung mit Säure bzw. den nach dem Erhitzen des Erzes mit Säure hinterbleibenden chromhaltigen Rückstand vor der weiteren Behandlung mit Säure der Einwirkung alkalisch oder anders basisch wirkender Mittel, wie Sodalösung od. dgl., unterwerfen.

Nach dem *F. P.* 599033 von G. H. HULTMANN erreicht man einen besseren Aufschluß des Chromerzes mit Säure dann, wenn man das Erz vor der Behandlung mit Säure mit Soda mischt und bei einer Temperatur von 500—600° röstet. Das Verfahren bezweckt schließlich nichts anderes, als die nach dem *Griesheim*-Patent notwendigen Mengen Chromsäure durch die Röstung aus dem Chromerz selbst zu erzeugen.

Ein wohlfeiles Ausgangsmaterial für die Herstellung von Chromsulfat bildet das Ferrochrom. Ferrochrom wird in Schwefelsäure gelöst, die geklärte Lösung abgezogen und krystallisieren gelassen. Dabei wird ungefähr die Hälfte des in der Lösung enthaltenen Eisens als Eisenvitriol abgeschieden. Die noch stark eisenhaltige Chromsulfatlösung wird nun nach dem *D.R.P.* 429655 von HERMANN C. STARCK A. G., F. KLAUS und R. BASLER mit Kaliumbichromat oxydiert und unter Zugabe von Säure unter Druck gekocht. Dabei scheidet sich das Eisen als unlösliche Eisenverbindung aus, und man erhält eine praktisch eisenfreie Chromsulfatlösung. Nach dem *D. R. P.* 419365 der gleichen Erfinder wird an Stelle von Schwefelsäure Soda zugefügt und unter Druck gekocht. Man erhält auch hier eine praktisch eisenfreie Chromsulfatlösung.

Nach dem *D. R. P.* 443624 der *I. G.* kann man die Abscheidung des Eisens aus der Auflösung von Ferrochrom in Schwefelsäure auch dann erzielen, wenn man in großer Verdünnung, vorteilhaft bei über dem Siedepunkt liegender Temperatur, längere Zeit kocht. Es tritt dann Hydrolyse ein, und es scheidet sich das Eisen als Eisenoxyd bzw. Eisenoxydhydrat oder basisches Eisensalz ab und ist leicht von der Flüssigkeit zu trennen.

Man kann auch aus der Lösung von Ferrochrom in Schwefelsäure durch fraktionierte Fällung, wie S. 423 beschrieben, Chromhydroxyd erzeugen, während man das Eisensalz in Lösung läßt, und es dann durch Auflösen in Schwefelsäure in Chromsulfat überführen.

In Gerbereien werden vielfach basische Chromsulfate zur Gerbung benutzt. Früher wurden diese aus Chromalaunlösungen durch Neutralisation mit Soda bereitet, heute werden solche haltbare basische Chromsulfate direkt hergestellt. So bringt die Firma RÖHM & HAAS ein basisches Chromsulfat als Koreon in den Handel; es ist nach Angabe der Firma ein 4/12basisches Chromsulfat mit etwa 23,5 % Chromoxyd.

Nach dem *D. R. P.* 450 980 der *I. G.* soll auch die Kombination von basischen Chromsalzen mit Salzen der Erdalkalien oder der ihnen verwandten Metalle, wie Zink, Magnesium und Aluminium, gute Gerbewirkungen zeigen. Man stellt sie her, indem man auf in Wasser gelöste basische Chromsalze, vorzugsweise während ihrer Herstellung aus Chromoxyd oder neutralen Chromsalzen, die Oxyde, Hydroxyde oder Salze der Erdalkalien unter Zugabe der für die Basizität erforderlichen Säuremengen zur Einwirkung bringt und die gebildeten klaren Lösungen im Vakuum zur Trockne verdampft.

b) Chromkaliumsulfat, Chromalaun, $Cr(SO_4)_2K + 12 H_2O$, krystallisiert in großen, dunkelvioletten bis schwarzroten Oktaedern, die in dünner Schicht rubinrot durchsichtig sind und sich in Wasser mit violetter Farbe lösen. D^{20} 1,8278. Verliert über Schwefelsäure 6 *Mol.* Wasser; *Schmelzp.* 89°. Bei 25° lösen sich 283,9 *g* Salz in 1 *l* Wasser bei schneller Sättigung. Auch der Chromalaun existiert gleich den anderen Chromisalzen noch in einer grünen Modifikation. Gerade an diesem Salz sind die Eigenschaften der violetten und grünen Lösung genau studiert worden. Bei etwa 70° wird die violette Lösung grün. Beim Eindampfen erhält man dann keine Krystalle mehr, sondern eine glänzend grüne, amorphe Masse. Der Farbenumschlag ist mit Wärmeverbrauch verbunden. Die Zähigkeit der grünen Lösung ist geringer, ihre spezifische Leitfähigkeit größer als die der violetten Lösung (A. RECOURA, *Bull. Soc. chim. France* [3] **6**, 909 [1891]; *Compt. rend. Acad. Sciences* **112**, 1439 [1891]; **118**, 146 [1894]; W. R. WHITNEY, *Journ. Amer. chem. Soc.* **21**, 1075 [1899]; H. T. ST. BRITTON, *Journ. chem. Soc. London* **27**, 2120 [1925]). Die kalt bereitete violette Lösung wird allmählich grün, die heiß bereitete grüne Lösung in der Kälte allmählich blau. Die violette Lösung dehnt sich aus, während sie sich grün färbt, die grüne Lösung zieht sich zusammen, während sie sich violett färbt. Beide Änderungen dauern lange an, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist (LECOQ DE BOISBAUDRAN, *Compt. rend. Acad. Sciences* **79**, 1491; **80**, 764 [1874]). Die Erklärung für alle diese Beobachtungen ist die gleiche, die oben beim Chromisulfat gegeben worden ist; Chromalaun ist in Lösung weitgehend in seine Komponenten gespalten. Die Umwandlung der grünen Lösung in die violette kann durch verschiedene Substanzen, namentlich durch Salpetersäure und schweflige Säure bzw. Sulfite außerordentlich beschleunigt werden. In schwefligsäurehaltigem Wasser ist Chromalaun viel schwerer als in reinem Wasser löslich, und man kann durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eine *konz.* grüne Chromalaunlösung krystallisierten violetten Alaun ausfällen.

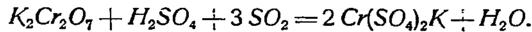
Dichte von Chromalaunlösung bei 15° (GERLACH, *Ztschr. analyt. Chem.* **26**, 503 [1887]).

Modifizierte Lösung		Violette Lösung	
Vol.-Gew.	Gehalt an wasserfreiem Salz %	*Vol.-Gew.*	Gehalt an wasserfreiem Salz %
1,050	5,68	1,0275	2,84
1,103	11,36	1,0550	5,68
1,161	17,03	1,0835	8,52
1,225	22,71		
1,295	28,39		
1,371	34,07		
1,453	39,74		
1,541	45,42		
1,635	51,10		

Auch B. FRANZ (*Journ. prakt. Chem.* [2] 5, 289 [1872]) gibt eine Dichtetabelle, deren Zahlen mit denen von GERLACH sehr wenig übereinstimmen. Er hat offenbar seine Lösungen zum Teil in der Hitze dargestellt und dadurch modifiziert. Eine Gehaltsbestimmung der grünen Lösungen nach der Dichte ist wegen der mangelnden Übereinstimmung der Werte – sogar desselben Autors – völlig unmöglich (M. A. RAKUNSIN und A. ROSENFELD, *Chem.-Ztg.* 51, 638 [1927]).

Chromalaun kann natürlich durch einfaches Mischen der wässerigen Lösungen der Einzelsalze gewonnen werden. Als Nebenprodukt erhielt man ihn früher bei der Fabrikation von Anthrachinon, Campher u. s. w., solange man hierbei noch das Kaliumbichromat statt des Natriumsalzes als Oxydationsmittel benutzte. Jetzt wird aus den bei verschiedenen Oxydationsprozessen (Anthrachinon, Vanillin) abfallenden Chromlaugen mit Soda oder Magnesia Chromhydroxyd abgeschieden und dieses durch Auflösen in Schwefelsäure und Versetzen mit der entsprechenden Menge Kaliumsulfat in Chromalaun überführt.

Früher wurden auch große Mengen Chromalaun aus Kaliumbichromat hergestellt, indem man dieses bei Gegenwart von Schwefelsäure mit schwefliger Säure reduzierte. An Stelle von schwefliger Säure kann man auch Sägemehl oder andere billige cellulosehaltige Produkte verwenden. Der Prozeß verläuft nach der Gleichung:



$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + 3\,SO_2 = 2\,Cr(SO_4)_2K + H_2O.$$

Man löst das Kaliumbichromat in Wasser, fügt die nach der Reaktionsgleichung nötige Schwefelsäure zu und leitet unter starker Kühlung so lange schweflige Säure in die Lösung ein, bis eine entnommene Probe nach Fällung mit Ammoniak kein gelblich gefärbtes Filtrat mehr gibt. Um eine sichere Krystallisation zu erhalten, soll die Temperatur 40° nicht übersteigen. Falls schweflige Säure aus Bomben entnommen wird, ist es vorteilhaft, die Bomben umzukehren, so daß flüssige schweflige Säure aus der Bombe austritt. Nach Beendigung der Reaktion läßt man die Lösung in mit Bleistreifen behängte, ausgebleite Kästen fließen und überläßt sie der Ruhe, wobei es wichtig ist, daß die Abkühlung der Lauge nicht zu schnell vor sich geht. An den Wänden und Bleistreifen befinden sich meist gut ausgebildete große Krystalle, während sich am Boden meist größere Mengen Chromalaun als Krystallmehl ausscheiden.

Nach der Stärke der zur Krystallisation gelangenden Lösung richtet sich auch die Größe der Krystalle. Im allgemeinen arbeitet man mit einer Lösung von 36—40° *Bé.* Die aus dem Krystallisierkasten kommenden Krystalle werden in einer Zentrifuge geschleudert und kurz mit Wasser gedeckt. Die Mutterlauge kann nach Neuauflösung von Kaliumbichromat unter Zugabe von Schwefelsäure einer neuen Reduktion unterworfen werden, wobei man jedoch auch wieder darauf achten muß, daß die Temperatur nicht über 40° steigt. Ein Eindampfen der Chromalaunlösung zur Gewinnung weiterer Mengen ist nicht zweckmäßig, weil eine eingedampfte Chromalaunlösung nicht krystallisiert, da der Chromalaun in der grünen Modifikation in der Lauge enthalten ist. Man kann aber eine leichte Umwandlung der grünen Modifikation in die violette erzielen, wenn man der Lösung geringe Mengen Kaliumbichromat und Schwefelsäure zusetzt, unter 40° abkühlt und schweflige Säure einleitet. Durch die bei niedriger Temperatur erfolgte Bildung von Chromalaun wird die Überführung der grünen Modifikation in die violette außerordentlich befördert.

Nach HERTKORN (*D. R. P.* 265 046) behandelt man nicht krystallisierbare Lösungen von Chromalaun mit 0,1—5% schwefliger Säure, ev. unter Druck, und kann auf diese Weise den Chromalaun ziemlich weitgehend aussalzen. Das Verfahren ist ausgezeichnet und eignet sich auch zur Verarbeitung von Chromrückständen, herrührend von der Fabrikation organischer Farbstoffe, und wurde lange Zeit in großem Maßstabe durchgeführt.

Nach GERNEZ (s. MUSPRATT, Technische Chemie, Bd. II, 1889, Spalte 676) soll eine Umwandlung der grünen Modifikation in die violette auch schon stattfinden, wenn man der grünen Lösung violette Chromalaunkrystalle zufügt.

Auf elektrolytischem Wege gewinnt H. CHAUMAT (*D. R. P.* 265 170) den Chromalaun. Er elektrolysiert schwefelsaure Kaliumbichromatlösung, welche in dem von der Anode durch ein Diaphragma getrennten Kathodenraum zirkuliert. Der Anodenraum enthält verdünnte Schwefelsäure. Die Kathode besteht aus Graphit, der einen Kohlekern umgibt. Das an der Anode frei werdende Ion SO_4'' läßt man auf Kupfer einwirken, um gleichzeitig Kupfervitriol zu erhalten. Das Verfahren ist wertlos.

Nach dem *D. R. P.* 326 268 von *t. Meer* soll es vorteilhaft sein, Chromalaun herzustellen, indem man Kaliumbichromatlösungen zur Absorption von schwefliger Säure benutzt, die selbst bei großer Verdünnung, wie sie in den Abgasen der Schwefelsäurefabriken vorkommt, beseitigt werden soll.

In neuerer Zeit werden große Mengen Chromalaun aus dem Ferrochrom hergestellt. Nach dem *D. R. P.* 354 768 [1919] (s. auch *D. R. P.* 355 868 [1920]; *A. P.* 1 403 960; *E. P.* 159 469 [1921]; *Schw. P.* 87966 [1920]; *Ö. P.* 89793 [1920]) von G. H. HULTMANN wird Ferrochrom in einem ausgebleiten Gefäß in Schwefelsäure gelöst. Die Lauge soll während der Lösung 52° *Bé* nicht übersteigen. Sobald die Schwefelsäure neutralisiert ist, läßt man die Lauge in niedrige Krystallisierkasten ab, in denen Bleistreifen zwecks Abscheidung des Eisenvitriols eingehängt sind. Die Laugen haben eine Zusammensetzung von 180—190 *g* Cr_2O_3 und 86—130 *g* Fe_2O_3 in 1 *l*. Die Krystallisation des Eisenvitriols erfordert durchschnittlich 2 Tage, im Winter weniger. Sobald die Lauge die Raumtemperatur angenommen hat, wird sie von den Eisenvitriolkrystallen abgezogen und gelangt in einen Rührbottich. Der in dem Krystallisierkasten verbleibende Eisenvitriol wird durch Zentrifugieren und Waschen gereinigt. Er enthält aber stets noch 1—2% Cr_2O_3. Um ihn von Chrom zu reinigen, müßte er noch einmal umkrystallisiert werden, was sich aber kaum lohnen dürfte.

Die in dem Rührbottich befindliche Chromsulfatlösung wird mit der dem Chrom entsprechenden Menge Kaliumsulfat versetzt und mit Wasser auf 40° *Bé* verdünnt. Die Lauge enthält in 1 *l* durchschnittlich 155—160 *g* Cr_2O_3 und 41—43 *g* Fe_2O_3. Nach der vollkommenen Auflösung des Kaliumsulfats wird sie mit Wasser oder alter Mutterlauge auf 38° *Bé* gestellt. Man gibt nun gemäß den Angaben des *D. R. P.* 416 006 der CHEM. FABR. BILLWÄRDER VORM. HELL & STHAMER A. G., Hamburg-Billbrock, etwa 0,2% des in Lösung enthaltenen Chroms an Kaliumbichromat zu, versetzt mit der nötigen Menge Schwefelsäure und leitet dann unter stetem Rühren schweflige Säure ein, bis die Lauge deutlich darnach riecht. Die zur Krystallisation fertiggestellte Lauge wird in Krystallisierkästen, die mit Bleistreifen ausgehängt sind, langsam krystallisieren gelassen, weil man darauf achten muß, daß die Krystallisation nicht zu schnell erfolgt. Der erhaltene Chromalaun enthält 0,1—0,2% Fe_2O_3 und ist handelsüblich. Die Mutterlauge kann zum Verdünnen der Ansatzlauge benutzt werden. Wenn sich der Eisengehalt in den Chromalaun-Mutterlaugen zu stark anreichert, werden diese auf 50—52° *Bé* eingedampft und wieder zur Eisenabscheidung krystallisieren gelassen. Sie können dann wie frische Ansatzlaugen weiter verarbeitet werden, und die Lauge kann viele Jahre zirkulieren.

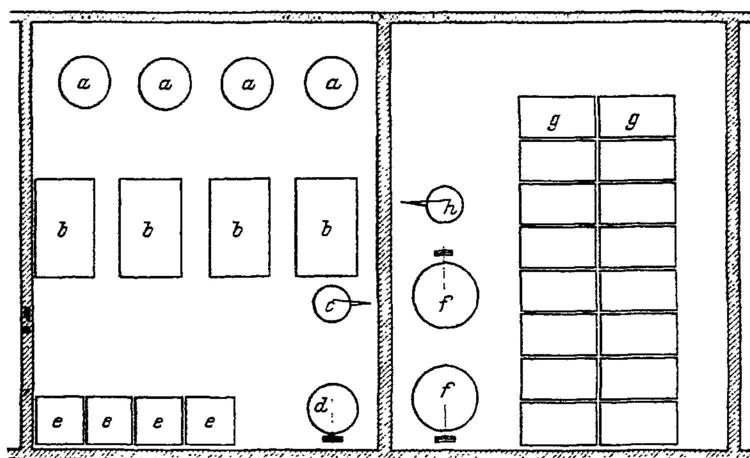


Abb. 128. Chromalaunanlage aus Ferrochrom.
a Auflösebottich für Ferrochrom; *b* Krystallisationskästen für Ferrosulfat; *c* Zentrifuge für $FeSO_4$; *d* Lösegefäß für rohes $FeSO_4$; *e* Krystallisationskästen für reines $FeSO_4$; *f* Umsetzbottiche mit K_2SO_4; *g* Krystallisationskästen für Chromalaun; *h* Zentrifuge für Chromalaun.

Das Verfahren von HULTMANN wird in großem Maßstabe ausgeführt; jedoch erschwert der in der Lauge enthaltene Eisenvitriol die Krystallisation des Chrom-

alauns. Abb. 128 zeigt die Anordnung einer Chromalaunanlage mit Ferrochrom als Ausgangsmaterial.

Unter Chromsulfat sind eine ganze Reihe von Verfahren beschrieben worden, welche aus Ferrochrom bzw. aus Chromerz reine eisenfreie Chromsulfatlösungen liefern. Diese sind natürlich in einfacher Weise durch Versetzen mit Kaliumsulfat und Durchführung des Impfvorganges mit Kaliumbichromat, Schwefelsäure und schwefliger Säure leicht in Chromalaun zu überführen.

Das gleiche gilt auch von Chromhydroxyd-Darstellungsmethoden, ausgehend vom Ferrochrom und Chromerz. Für die Chromalaunherstellung selbst bieten sie jedoch keine Vorteile, weil alle Schwefelsäure, die zur Auflösung des Chroms benutzt wurde, bei der Ausfällung des Chromhydroxyds in eine wertlose Verbindung verwandelt wird. Man muß dann die zunächst vernichtete Schwefelsäuremenge neu zur Lösung des Chromhydroxyds zusetzen. Die Methode, ausgehend vom Chromerz, bietet auch wenig Vorteile, weil außer dem Chrom und Eisen auch die anderen verunreinigenden Elemente, Aluminium, Magnesium und auch Kieselsäure, mit in Lösung gehen, von denen eine Abtrennung nur schwer gelingt. Dies gilt besonders von dem *D. R. P.* 143 251 von *Griesheim*, da hier mit einem Überschuß an Schwefelsäure gearbeitet wird, der die Krystallisation des Chromalauns verzögert.

Nach dem *D. R. P.* 431 201 [1923] von HERMANN C. STARCK A. G., Berlin, F. KLAUS und R. BASLER, ist es jedoch nicht notwendig, daß man bei der Verarbeitung von Ferrochromlösungen Kaliumbichromat, Schwefelsäure und schweflige Säure benutzt (*D. R. P.* 416 006), da der in der Lösung enthaltene Eisenvitriol an sich schon genügt, um das Kaliumbichromat zu reduzieren und so der im Entstehungszustande vorhandene Chromalaun die Überführung in die violette Modifikation hervorruft. Die Umwandlung der grünen Modifikation des Chromalauns in die violette gelingt sehr gut mit SO_2 nach dem *D. R. P.* 265 046 von HERTKORN.

Nach dem *D. R. P.* 447 070 der KÖNIGSBERGER ZELLSTOFFABRIKEN UND CHEMISCHEN WERKE KOHOLYT A. G. soll die Überführung der grünen Modifikation in die violette dadurch erfolgen, daß man der sauren Lösung Ameisensäure oder die Salze der Ameisensäure zusetzt. Angeblich sollen auch aus eisenhaltigen Lösungen eisenfreie Produkte erhalten werden. Die in dem Beispiel angegebenen Mengen zeigen aber gegenüber den sonst in der Praxis bei Ferrochromlösungen erhaltenen Resultaten kaum eine Verbesserung. Nach der *D. P. a.* F 59911 der *I. G.* (*E. P.* 260 885 [1926]) soll der gleiche Erfolg dadurch erreicht werden, daß man die stark angesäuerten Lösungen vor dem Zusatz des Kaliumsulfats einige Stunden auf Temperaturen von 39—45° erwärmt. Man soll dann auch eine Krystallisation in Bewegung durchführen können. Auch hier wird schließlich nichts weiter erreicht als eine Chromalaunbildung bei einer Temperatur, bei der die violette Modifikation direkt entsteht, die dann natürlich auch krystallisationsfähig ist.

Chromalaun findet besonders in der Gerberei Verwendung. Über die Gerbwirkung der violetten und grünen Lösungen s. R. A. LIESEGANG, Ztschr. f. Leder- und Gerbereichemie 2, 90 [1922], über Verwendung der violetten und grünen Chromsalze in Färberei und Zeugdruck s. A. GANSWINDT, Monatsschr. f. Textilind. 38, 157 [1923].

c) Chromammoniumsulfat, Ammonchromalaun, $Cr(SO_4)_2NH_4 + 12\,H_2O$, bildet reguläre Oktaeder, violettblau, in der Durchsicht rubinrot. D^{20} 1,718. Er kann aus Chromsulfatlösungen direkt durch Vermischen mit der erforderlichen Menge Ammonsulfatlösung erhalten werden. Aus Ferrochrom wird er in gleicher Weise hergestellt wie der entsprechende Kalialaun nach dem *D. R. P.* 355 868 von HULTMANN. Der Ammoniumchromalaun ist in seinem Chromgehalt etwas höher als der Kalichromalaun und besitzt den Vorteil, daß er schneller krystallisiert.

d) Chromnatriumsulfat, Natriumchromalaun, $Cr(SO_4)_2Na - 12\,H_2O$. Neuerdings kommt die Verbindung auch in fester Form in den Handel (M. LUXEMBURG, Journ. chem. Ind. [russ.] 3, 1145 [1926]). Lösungen des Salzes, erhalten aus Natriumbichromat mit Schwefelsäure und schwefliger Säure, bringt man unter verschiedenen Namen, so unter anderm als Chromgerbeextrakt, in den Handel. An Stelle von schwefliger Säure verwendet man zur Reduktion vielfach cellulosehaltige Stoffe.

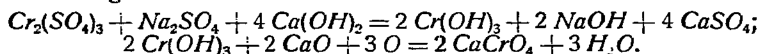
Regeneration von Chromsulfatlaugen u. s. w.

Es handelt sich hierbei im wesentlichen um Regenerierung der Chromsulfatlösungen und chromhaltigen Rückstände, die bei der Oxydation organischer Verbindungen entstehen, sowie um Wiedergewinnung des Chroms in brauchbarer Form aus Lösungen und Abfällen der Gerbereien.

Bei der Oxydation von Anthracen zu Anthrachinon mit einer Mischung von Natriumbichromat und Schwefelsäure sowie bei der Herstellung von Campher (Bd. **III**, 78), Vanillin, Safranin u. s. w. mittels dieses Oxydationsmittel erhält man Abfallaugen, in welchen alles zur Anwendung gekommene Alkalichromat und die Schwefelsäure in Form von Chromsulfat und Alkalisulfat vorhanden sind. Sie können entweder durch chemische Ausfällung des Chroms mit Soda oder Magnesia und darauffolgende Oxydation zu Chromat oder durch elektrolytische Rückbildung der Chromsäure aufgearbeitet werden.

Die elektrolytische Rückbildung der Chromsäure ist bei der Herstellung von Alizarin beschrieben. Hier wird noch die Regenerierung auf chemischem Wege behandelt.

Die Chromsulfatlaugen werden in geräumigen Holzbottichen, die mit einem Kochrohr aus Blei für direkt anzuwendenden Dampf und Rührwerk oder einem KÖRTINGschen Rührgebläse versehen sind, zum Kochen erhitzt, worauf man soviel Kalkmilch hinzufügt, daß der größte Teil der Schwefelsäure als Gips, aber noch kein Chromhydroxyd ausfällt. Dann läßt man absitzen und gibt der klar abgezogenen Lösung weiter soviel Kalkbrei hinzu, daß nicht nur alles Chrom als Oxydhydrat ausgeschieden wird, sondern ihm auch noch so viel Kalk beigemengt bleibt, wie zur Überführung des Hydroxydes in Calciumchromat bei oxydierender Röstung erforderlich ist. Die Kalkmenge berechnet sich nach den Gleichungen:



$$Cr_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 4\,Ca(OH)_2 = 2\,Cr(OH)_3 + 2\,NaOH + 4\,CaSO_4;$$
$$2\,Cr(OH)_3 + 2\,CaO + 3\,O = 2\,CaCrO_4 + 3\,H_2O.$$

Ein viel besseres Ausfällungsmittel ist die hydratisierte Magnesia, die in etwa 30% *MgO*haltiger Paste von Staßfurt zu beziehen ist. Man rührt diese Paste in einem mit Rührwerk versehenen Zylinder von ähnlicher Konstruktion, wie bei der Extraktion der Chromeisensteinschmelze beschrieben, mit Wasser zu einem dünnen Brei an und läßt diesen zu der kochenden Alkalichromsulfatlösung zulaufen.

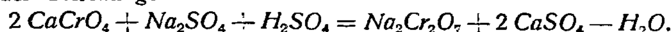
Das erhaltene Chromhydroxyd wird mit dem zur Herstellung von Calciumchromat erforderlichen Kalk, den man wie vorher mit Wasser zu einem Brei abgelöscht hat, sorgfältig gemischt und nach dem Trocknen in die zur Oxydation eingerichteten Öfen gebracht, in welchen es durch Fortschaufelung nach und nach vor das Feuer gebracht wird. Die Masse, welche im vorderen Herdteile vollständig dunkle Rotglut annehmen muß, zeigt bei normalem Verlauf nach dem Erkalten eine gleichartige citronengelbe Färbung und ist größtenteils zu einem sehr staubenden gelben Pulver zerfallen.

Eine mehrfach angewendete Anordnung zur Herstellung des chromsauren Calciums besteht in der Anwendung horizontaler, um ihre Achse drehbarer Zylinder, nach Art der aus dem LEBLANC-Sodaprozeß bekannten Revolveröfen. Man benutzt 3 solcher Zylinder, die so hintereinander angeordnet sind, daß die Feuerungsgase sie hintereinander durchziehen, ehe sie zum Fuchs abgeleitet werden. Die zu röstende Masse wird noch feucht in den dritten Zylinder eingefüllt, wo sie getrocknet wird. Durch die fortwährende Drehung des Zylinders um seine horizontale Achse bilden sich kleine Kugeln von 2–3 *cm* Durchmesser, welche den Feuerungsgasen eine sehr gute, gleichmäßige Angriffsfläche bieten. Nach einer gewissen Zeit läßt man die getrockneten Röstmassen in den zweiten Zylinder laufen und nach dem gleichen Zeitraum in den ersten, wo sie fertig geröstet werden und dann ein sehr gleichmäßiges Produkt darstellen. Durch die Drehung der Zylinder wird jedes Bearbeiten von Hand überflüssig gemacht und dadurch eine bedeutende Ersparnis an Arbeitslohn erreicht. An Stelle der früher üblichen Revolveröfen werden heute vielfach Drehrohröfen angewendet.

Das auf die eine oder andere Weise hergestellte Calciumchromat wird in den meisten Fällen auf Natriumbichromat verarbeitet, welches sogleich in Laugenform wieder im Betriebe zur Oxydation von Anthracen u. s. w. Verwendung findet. Er bildet jedoch auch ein vorzügliches Zwischenprodukt zur Darstellung von Kaliumchromat und wird in Chromatfabriken, die sich mit der Darstellung dieser Salze befassen, wegen seiner einfachen Behandlung wohl ausschließlich auf jenes verarbeitet.

In beiden Fällen wird das angefeuchtete Produkt auf einer Rohrnaßmühle oder auf einem Kollergang mit dünner Chromatlauge zu einem dünnen, gleichmäßigen Brei vermahlen. Diese Zer-

kleinerung und feine Verteilung sind notwendig, um die weitere Bearbeitung zu erleichtern und eine vollständige Umsetzung des Calciumchromats in Alkalibichromat zu ermöglichen. Man läßt den Brei von Calciumchromat aus der Mühle in eine Grube laufen, aus welcher er mittels eines Becherwerkes in den Zersetzungszylinder gehoben wird. Dieser hat dieselbe Einrichtung, wie die zum Aufschließen der Chromerzschmelze benutzten Rührkessel; nur muß das Rührwerk an der Stelle, an welcher ein Rohr zum Einführen von Schwefelsäure in den Kessel eingelassen ist, geteilt sein, damit es durch die Bewegung der Rührflügel nicht berührt werden kann. Zur Umsetzung benutzt man Natriumsulfat. Sie erfolgt nach der Gleichung:



$$2\,CaCrO_4 + Na_2SO_4 + H_2SO_4 = Na_2Cr_2O_7 + 2\,CaSO_4 + H_2O.$$

Hat man Natriumdisulfat zur Verfügung, so kann man es an Stelle von Natriumsulfat und Schwefelsäure in Anwendung bringen und so den Prozeß bedeutend verbilligen. Es reagiert mit Calciumchromat nach der Gleichung:



$$2\,CaCrO_4 + 2\,NaHSO_4 = Na_2Cr_2O_7 + 2\,CaSO_4 + H_2O.$$

Häufig muß man etwas Schwefelsäure nachgeben, um eine vollständige Umsetzung zu erzielen. Die Aufarbeitung der filtrierten Lauge erfolgt in gleicher Weise wie oben.

Das vorstehend beschriebene Verfahren dürfte z. Z. nur noch geringes technisches Interesse besitzen, da die bei der Gewinnung von Anthrachinon und Campher anfallenden Chromilaugen heute wohl meist elektrolytisch oxydiert werden. Aus den relativ kleineren Mengen Chromilauge, die bei der Vanillinherstellung anfallen, fällt man zweckmäßig Chromhydroxyd aus und verarbeitet dieses auf Chromalaun. Auch die bei der Gewinnung von Safranin und anderen Teerfarbstoffen anfallenden chromhaltigen Rückstände, die neben Chromhydroxyd sehr viel Farbstoffschmieren enthalten, werden zweckmäßig auf Chromalaun aufgearbeitet. Recht gut gelingt dies nach dem *D. R. P.* 265 046 von HERTKORN (s. S. 427) sowie dem *D. R. P.* 418 098 von JUCKER & CO., Haltingen (Baden). Nach den daselbst gemachten Angaben bietet die Verarbeitung chromisalzhaltiger Laugen und Rückstände, welche Oxydationsprozessen entstammen, große Schwierigkeiten, da die vorhandenen organischen Verbindungen eine Krystallisation des Chromalauns verhindern. Nach dem Patent soll die Verarbeitung leicht erfolgen, wenn man die enthaltenen organischen Verbindungen durch weiteren Zusatz von Bichromat und Schwefelsäure in der Siedehitze zerstört und dann aus der Lösung nach Zusatz von schwefliger Säure Chromalaun herstellt.

Während man bisher Oxydationen mit Chromsäure nur in schwefelsaurer Lösung durchgeführt hat, soll es nach dem *D. R. P.* 420 444 von *Boehringer* vorteilhaft sein, an Stelle von Schwefelsäure Salpetersäure zu verwenden. Durch die Verwendung von Salpetersäure fällt die lästige Bildung des beim Ansäuern mit Schwefelsäure unvermeidlichen Gipses weg. Doch ist die Wiedergewinnung der überschüssigen Salpetersäure und die Regenerierung der entstehenden nitrosen Gase eine derartige Komplikation, daß man das Verfahren sehr skeptisch betrachten muß.

Mit der Rückgewinnung des Chroms aus chromat- und bichromathaltigen Abwässern oder Laugen, speziell der Gerbereien, befaßt sich das *D. R. P.* 426 081 von G. CROULARD und H. BRAIDY, Paris. Die Laugen werden mit Sulfiten oder Bisulfiten der Alkalien oder alkalischen Erden behandelt, wodurch ein Niederschlag von basischem Chromsulfit entsteht, das dann durch einfache Behandlung mit einer Chromat- oder Bichromatlösung, welche in einer bestimmten Menge der genannten Ablauge enthalten ist, in Chromhydroxyd umgewandelt werden soll.

Ebenfalls mit einer Rückgewinnung des Chroms aus Abfällen der Gerbereien beschäftigt sich das *D. R. P.* 427 807 von ELLENBERGER & SCHRECKER, Frankfurt am Main. Bei der Zurichtung von Chromleder fallen größere Mengen Chromlederfalzspäne ab, die, mit Magnesiumhydroxyd in wässeriger Lösung verkocht, Leim geben. Das gesamte Chrom bleibt dann in den Rückständen, die ein nicht verwertbares Abfallprodukt bilden. Ein Verschmelzen kommt kaum in Betracht, da bei der Verschmelzung größere Mengen Cyanverbindungen gebildet werden. Nach dem genannten Patent soll eine Behandlung mit Chlor bei 550° eine Rückgewinnung des Chroms als Chromchlorid gestatten.

Analytisches. Liegt das Chrom in wasserunlöslicher Form vor (Erz, Chromoxyd, unlösliche Chromate), so verschmilzt man die Probe mit Soda in Gegenwart von Natriumsuperoxyd, laugt mit Wasser aus und titriert die Chromsäure in der Lauge in bekannter Weise oder reduziert mit Schwefelsäure und Alkohol (s. Chrom). Lösliche Chromate können direkt titriert werden; bei vollständiger Analyse wird, wie oben angegeben, reduziert und das Chrom mit Ammoniak gefällt. Im Filtrat kann dann das Alkali in bekannter Weise bestimmt werden.

Quantitative Bestimmung der Chromate. Da bei den Alkali- und Erdalkalichromaten der Gehalt an Chromsäure allein für ihren Wert maßgebend ist, so kann sich die Analyse auf die Feststellung dieser beschränken. Man titriert die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung, wie S. 381 angegeben wurde. Zur vollständigen Analyse muß man eine gewogene Menge Chromat mit Salzsäure und Alkohol erhitzen und aus der reduzierten Flüssigkeit das Chromoxydhydrat mit Ammoniak unter Zusatz von etwas Ammonsulfid fällen. Es wird geglüht und als Cr_2O_3 gewogen. Das Filtrat wird eingedampft und gibt nach dem Glühen das Kalium als KCl. Enthält das Chromat Schwefelsäure, so muß das Kalium in K_2SO_4 übergeführt werden. Zur Bestimmung der Schwefelsäure fällt man die

Salzlösung mit Bariumchlorid und behandelt das Gemisch von Bariumchromat und -sulfat mit Salzsäure und Alkohol, um das Chrom als Chlorid in Lösung zu bringen.

Titrierung von Bichromat mit Titanchlorid: O. TOMIČEK, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **43**, 784 [1924]; vgl. I. M. KOLTHOFF und O. TOMIČEK, ebenda **43**, 775 [1924].

Chromisalze werden in Wasser gelöst und die Lösung mit Alkali und Wasserstoffsuperoxyd gekocht, so daß alles Chrom in Chromat übergeführt wird. Nach Abkochen des ev. im Überschuß vorhandenen Wasserstoffsuperoxyds kann dann das Chrom in üblicher Weise titriert werden. Zur vollständigen Analyse wird das Chrom mit Ammoniak ausgefällt, filtriert, der Niederschlag, der bei Anwesenheit von Schwefelsäure sulfathaltig ist, nochmals gelöst, gefällt und filtriert. Das Filtrat kann dann zur Alkali- und Säurebestimmung benutzt werden.

Eine Bestimmung der Säure in den Chromisalzen ohne vorherige Abscheidung des Chroms ist nicht genau, da Chromisalze die Anionen vielfach in komplexer Bindung enthalten.

Wirtschaftliches[1]. Über die Produktion von Chromeisenerz s. Chrom, 381.

Deutschland[2].

Chromsaures und saures chromsaures Natron.

	Einfuhr dz	Einfuhr 1000 RM.	Ausfuhr dz	Ausfuhr 1000 RM.
1922	3970	—	6 301	—
1923	7799	650	3 807	305
1924	4309	360	7 779	532
1925	6162	377	23 061[2]	1404[2]
1926	4844	242	39 115[2]	2104[2]
1927	4661	253	37 296[2]	2050[2]

Chromsaures und saures chromsaures Kali; Chromoxyd, Chromhydroxyd.

	Einfuhr dz	Einfuhr 1000 RM.	Ausfuhr dz	Ausfuhr 1000 RM.
1922	310	—	9 985	—
1923	2510	239	11 371	1117
1924	3308	270	16 665	1365
1925	561	54	26 169	2130
1926	759	74	30 187[2]	2377[2]
1927	1719	144	31 174[2]	2633[2]

Italien.

Chromati e bicromati, di potassio, di sodio e di ammonio.

	Einfuhr dz	Einfuhr 1000 Lire	Ausfuhr dz	Ausfuhr 1000 Lire
1922	2294	1033	377	187
1923	1969	778	1364	613
1924	3679	1573	1250	505
1925	6870	2522	1045	387
1926	2873	931	676	244
1927	4991	1510	4	2

Japan.

	Bichromate of soda. Einfuhr Piculs[3]	Bichromate of soda. Einfuhr 1000 Yen	Bichromate of potash. Einfuhr Piculs[3]	Bichromate of potash. Einfuhr 1000 Yen
1922	14 711	343	23 796	779
1923	1 167	25	16 034	476
1924	998	24	13 683	409
1925	14 523	318	6 656	177
1926	20 090	346	5 948	139
1927	13 928	232	7 280	156

Frankreich.

Acide chromique.

	Einfuhr dz	Einfuhr 1000 Fr.	Ausfuhr dz	Ausfuhr 1000 Fr.
1922	8	9	1	3
1923	5	7	4	10
1924	18	16	3	7
1925	1	3	2	5
1926	3	17	5	14
1927	113	173	9	15

Chromate de baryte et de plomb[4].

	Einfuhr dz	Einfuhr 1000 Fr.	Ausfuhr dz	Ausfuhr 1000 Fr.
1922	354	183	171	89
1923	374	232	61	34
1924	156	93	136	89
1925	186	146	129	85
1926	344	355	203	173
1927	147	163	133	87

Chromate de zinc.

	Einfuhr dz	Einfuhr 1000 Fr.	Ausfuhr dz	Ausfuhr 1000 Fr.
1922	19	12	2	2
1923	6	2	21	15
1924	1	—	164	198
1925	1	1	11	7
1926	5	6	16	13
1927	6	5	1	1

Chromate et bichromate de potasse, de soude.

	Einfuhr dz	Einfuhr 1000 Fr.	Ausfuhr dz	Ausfuhr 1000 Fr.
1922	30 306	7 840	162	47
1923	36 607	10 671	97	30
1924	46 448	14 197	112	40
1925	35 334	10 681	214	65
1926	34 542	14 175	634	252
1927	16 092	5 587	4 027	1 139

Chromates et bichromates autres.

	Einfuhr dz	Einfuhr 1000 Fr.	Ausfuhr dz	Ausfuhr 1000 Fr.
1922	246	45	7	1
1923	201	69	29	5
1924	65	39	18	4
1925	38	26	8	7
1926	—	—	4	2
1927	92	58	12	13

Oxydes de chrome.

	Einfuhr dz	Einfuhr 1000 Fr.	Ausfuhr dz	Ausfuhr 1000 Fr.
1922	158	158	56	60
1923	157	183	62	72
1924	265	309	32	40
1925	303	332	68	76
1926	325	473	15	26
1927	267	351	58	73

[1] Bearbeitet von DR. SCHAUB.
[2] Einschließlich Reparationssachlieferungen.
[3] 1 Picul = 60,1 *kg*.
[4] Der Anteil an Bariumchromat ist gering, die Einfuhr betrug 1926 7 *dz* im Werte von 5000 Fr., die Ausfuhr 20 *dz* im Werte von 18 000 Fr.

England.

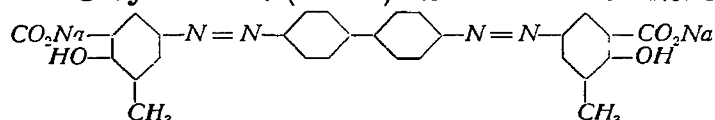
	Potassium Chromate and Bichromate.				Sodium Chromate and Bichromate.			
	Einfuhr		Ausfuhr		Einfuhr		Ausfuhr	
	cwts.	£	cwts.	£	cwts.	£	cwts.	£
1922 . . .	1335	3563	23 227	69 528	22 323	48 015	41 023	98 345
1923 . . .	712	1470	37 914	96 827	26 793	49 009	48 457	100 114
1924 . . .	758	1601	35 102	82 982	34 069	56 697	55 659	108 016
1925 . . .	789	1447	21 036	43 575	35 690	52 837	38 646	64 195
1926 . . .	2041	3462	18 615	34 367	46 904	62 662	32 870	47 156
1927 . . .	2033	3392	30 741	55 479	51 175	66 620	28 586	40 131

Vereinigte Staaten von Amerika.

	Chromate and bichromate of potassium.				Chromate and bichromate of sodium.			
	Einfuhr		Ausfuhr		Einfuhr		Ausfuhr	
	1000 lbs.	1000 $	1000 lbs.	1000 $	1000 lbs.	1000 $	1000 lbs.	1000 $
1922 . . .	6	1	4430[1]	434[1]	23	2	–	–
1923 . . .	6	1	3263[1]	296[1]	0,2	0,07	–	–
1924 . . .	10	2	1169[1]	100[1]	–	–	–	–
1925 . . .	4	1	462[1]	36[1]	0,2	0,05	7 299	445
1926 . . .	8	1	127[1]	10[1]	0,2	0,04	8 527	531
1927 . . .	5	1	.	.	56	1	8 907	565

Literatur: G. BESSA, Natriumbichromatfabrikation und ihre analytische Kontrolle. L'Industrie chimique **9**, 143 [1922]. – C. B. KINNEY, Herstellung von Chromsalzen in U. S. A., Journ. Amer. Leather Chim. Assoc. **19**, 579 [1924]. – I. KOPPEL, Chrom und seine Verbindungen in ABEGGS Handbuch der anorganischen Chemie, herausgegeben von F. AUERBACH, Bd. IV_1. Leipzig 1921, S. Hirzel. – M. LE BLANC, Darstellung des Chroms und seiner Verbindungen mit Hilfe des elektrischen Stromes. Halle 1902, W. Knapp. – D. STERN, in GMELIN-KRAUTS Handbuch der anorganischen Chemie, herausgegeben von C. FRIEDHEIM (†) und FR. PETERS. Heidelberg 1912. – L. WICKOP, Die Herstellung des Alkalibichromats. Halle 1911, W. Knapp. – G. ZERR und R. RÜBENCAMP, Handbuch der Farbenfabrikation. Berlin 1909. Union, Deutsche Verlagsgesellschaft. *Klaus* (*Wickop*).

Chrysamin K (*Sandoz*) ist der 1888 von RUDOLPH und PRIEBS erfundene substantive Disazofarbstoff aus Benzidin und 2 *Mol.* o-Kresotinsäure. *Ristenpart.*



Chrysarobin, Chrysophansäureanthron, Chrysophansäureanthranol, 4,5-Dioxy-9- oder -10-oxo-2-methyl-anthracen-dihydrid-(9,10) bildet gelbe Blättchen vom *Schmelzp.* 205–210°, wenig löslich in kaltem Benzol, Alkohol und Eisessig, leichter in der Wärme. Löst sich mit gelber Farbe in Alkalien. Die alkalische Lösung oxydiert sich an der Luft zu Chrysophansäure (s. Bd. **III**, 435). Umgekehrt entsteht Chrysarobin aus Chrysophansäure durch Reduktion (LIEBERMANN, *B.* **21**, 436, 439; HESSE, *A.* **284**, 194).

Chrysarobin ist der wirksame Bestandteil des Araroba- oder Goapulvers, d. s. Ausscheidungen in den Stammhöhlen gewisser brasilianischer und ostindischer Papilionaceen (Andira-Arten, besonders Andira araroba Aguiar).

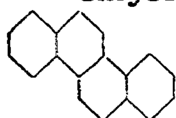
Das Chrysarobin des Handels enthält außer Chrysarobin noch Emodinanthranolmonomethyläther, Emodinmonomethyläther, Dehydroemodinanthranolmonomethyläther, Emodin (oder Emodinanthranol ?), Ararobinol und amorphe Substanzen (R. EDER, *Arch. Pharmaz.* **253**, 1 [1915]; **254**, 1 [1916]; R. EDER und F. HAUSER, *Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges.* **263**, 321, 436 [192]; R. E., Schweiz. Apoth.-Ztg., Sonderbeilage Dez. **1924**, 14). Man gewinnt das Handelsprodukt, indem man das Pulver aus den Höhlen herauskratzt, zur Entfernung von Holzteilen und anderen Verunreinigungen in kochendem Benzol löst und das Filtrat zur Trockne dampft. Mattes gelbes Pulver, löslich in *konz.* Schwefelsäure mit blutroter Farbe, in *konz.* Kalilauge gelb mit grüner Fluorescenz.

Chrysarobin wird zur Behandlung von Ekzemen, Psoriasis, Herpes tonsurans und anderen Hautkrankheiten medizinisch verwendet. Es färbt Haut und Wäsche gelb. Anwendung in Form von Salbenstiften, als Chrysarobingelatine, Chrysarobin-Traumatin u. s. w.

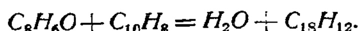
Eurobin (KNOLL, *D. R. P.* 105 871) und Lenirobin sind Acetylderivate des Chrysarobins. *G. Cohn.*

[1] Ausschließlich Chromate of potassium.

Chrysen, $C_{18}H_{12}$, krystallisiert aus Benzol oder Eisessig in farblosen Schuppen oder flachen rhombischen Oktaedern, die sich durch intensive, rotviolette Fluorescenz auszeichnen. *Schmelzp.* 250°; Kp_{760} 448°.



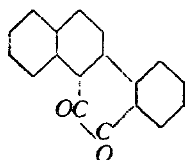
Chrysen wurde im Jahre 1837 von A. LAURENT (*Ann. Chim.* [2] **66**, 136) im Steinkohlenteerdestillat entdeckt. Bemerkenswert ist, daß es aus Steinkohle auch direkt durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff gewonnen werden kann (DONATH und MANOUSCHEK, *Chem.-Ztg.* **1908**, 1271). Seine Konstitution wurde von C. GRAEBE und E. BAMBERGER aufgeklärt (C. GRAEBE, *B.* **29**, 826 [1896]). Den Namen erhielt es von der gelben Färbung, die ihm hartnäckig anhaftet, wenn es aus Steinkohlenteer dargestellt wird. Wäscht man dessen zuletzt übergehende Anteile mit kaltem Schwefelkohlenstoff, so bleibt es ungelöst. Die Färbung kann man durch Behandlung mit Alkohol und Salpetersäure, durch Überführung in die Dinitroanthrachinonverbindung, am einfachsten aber durch Einwirkung von Überchlorsäure beseitigen (K. A. HOFMANN, A. METZLER und K. HÖBOLD. *B.* **43**, 1086 [1910]). Zweckmäßiger ist es, Chrysen durch Synthese aus einfacheren Teerbestandteilen herzustellen. Man leitet Dämpfe eines Gemisches von Cumaron und Naphthalin oder einer Schwerbenzolfraktion, die diese Körper enthält, durch schwach rotglühende Eisenröhren (G. KRAEMER und A. SPILKER, *B.* **23**, 84 [1890]; KLOTZ, ib.):



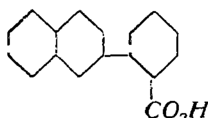
$$C_8H_6O + C_{10}H_8 = H_2O + C_{18}H_{12}.$$

Außerdem kann man den Körper durch Überhitzen von Indendämpfen (A. SPILKER, *B.* **26**, 1544 [1893]) und von Isopren gewinnen. Er entsteht auch bei der pyrogenen Zersetzung von Acetylen, Toluol, Xylol, Cumol u. s. w. Die komplette Synthese s. E. BESCHKE, M. WINOGRAD-FINKEL und G. KÖHRES, *A.* **384**, 143 [1911]; R. WEITZENBÖCK und H. SIEB, *Monatsh. Chem.* **33**, 549 [1912].

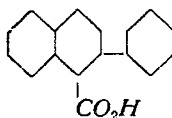
Chrysochinon entsteht durch Oxydation von Chrysen. Es bildet rote Nadeln vom *Schmelzp.* 239,5°, die sich in *konz.* Schwefelsäure mit schön blauer Farbe lösen. Seine alkoholische Lösung wird durch Kalilauge bei Luftabschluß rot gefärbt, während Zutritt von Luft die Färbung zum Verschwinden bringt. Das o-Diketon verbindet sich mit Natriumbisulfit und bildet Azine. Die Kalischmelze liefert α-Chrysensäure (*Schmelzp.* 190°) und β-Chrysensäure (*Schmelzp.* 114°). *G. Cohn.*



Chrysochinon.



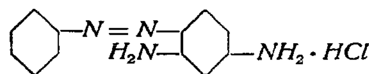
α-Chrysensäure.



β-Chrysensäure.

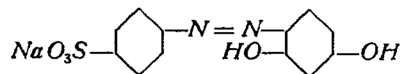
Chrysobarin G/308 SA (*I. G.*) ist gleich Aurophenin (Bd. I, 807). *Ristenpart.*

Chrysoidin G (*Ciba, Durand, Geigy, I. G.*), basischer Azofarbstoff, wurde 1875 von CARO und 1876 von WITT gefunden und von diesem in die Färberei eingeführt. Er entsteht durch Kupplung von Diazobenzolchlorid mit m-Phenylendiamin (*Möhlau-Bucherer*, 137). Schwarze Krystalle oder rotbraunes Pulver, in Wasser und Alkohol orangegelb löslich, färbt auf tannierte Baumwolle ein billiges, unechtes Orange, das durch Nachkupfern und Nachchromen etwas echter wird. Ferner dient Chrysoidin zum Färben von Jute, Cocos, Leder und Fetten.

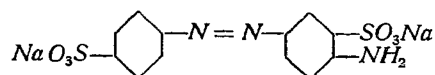


Chrysoidin R (*Ciba, Geigy*), aus Anilin und m-Toluylendiamin, braune Brocken, billiges bräunliches Orange auf tannierter Baumwolle. *Ristenpart.*

Chrysoin (*Durand, Ciba*), L (*Geigy*), G (*I. G.*), 1875 von GRIESS, 1876 von WITT gefunden, ist der saure Azofarbstoff aus Sulfanilsäure und Resorcin. Braunes Pulver, färbt in saurem Bade ein mäßig echtes Orangegelb auf Wolle und besonders auf Seide. Viel für Nahrungsmittel verwendet. *Ristenpart.*



Chrysolin (*Geigy*), A Pulver (*I. G.*), 1877 von KÖHLER und 1878 von GRÄSSLER erfunden, ist der saure Azofarbstoff, der durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf salzsaures Aminoazobenzol entsteht. *D. R. P.* 4186 und 7094 (*Friedländer* **1**, 439 und 440). Neben etwas Mono- bildet sich hauptsächlich Disulfosäure. Das Gelb findet wegen seines vorzüglichen Egalisierungsvermögens und seiner guten Lichtechtheit starke Anwendung für Wolle und Seide; außerdem dient es für Disazofarbstoffe; mit Hydrosulfit NF ist es ätzbar. *Ristenpart.*



Chrysophansäure, Chrysophanol, 3-Methylchrysazin, 4,5-Dioxy-2-methyl-anthrachinon (Rhabarbergelb, Rumicin), krystallisiert aus Alkohol oder Benzol in goldgelben Blättchen vom *Schmelzp.* 195–196°. Fast geschmacklos. Löst sich in *konz.* Schwefelsäure und Alkalien mit dunkelroter Farbe. Chrysophansäure findet sich frei und glucosidisch gebunden in verschiedenen Rheum- und Rumex-Arten, besonders in der Rhabarberwurzel (Rhizoma Rhei, chinesischer Rharbarber), ferner in der Faulbaumrinde. Man gewinnt sie aus der Rhabarberwurzel durch Extraktion mit Alkohol oder verdünnter Kalilauge oder aus Chrysarobin durch Oxydation mit Luft in alkalischer Lösung. Die komplette Synthese gelang R. EDER und C. WIDMER, *Helv. chim. Acta* 5, 3 [1922]; **6**, 419 [1923]; *Schw. P.* 95430, 95614, 95947.

Chrysophansäure wirkt schwach purgierend. Sie wird wenig zur Behandlung von Hautkrankheiten (Psoriasis) angewendet, ist aber in Frankreich offizinell.

G. Cohn.

Chrysophenin G (*Geigy, I. G., Sandoz*) gleich Aurophenin O (Bd. **I**, 807).

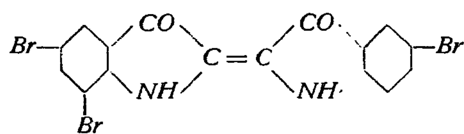
Ristenpart.

Cibacetfarbstoffe (*Ciba*) sind Farbpasten für Acetatseide. Sie enthalten einen meist unlöslichen Farbstoff in äußerst feiner Verteilung. Man färbt mit 2–4 *g* neutraler Seife in 1 *l* $^3/_4$–1^h bei 20–80° in 20–40facher Flotte. Im neutralen Bade sind alle Cibacetfärbungen überfärbeecht. Hierhin gehören:

Cibacetblau 2 R, sehr lichtecht; -diazoschwarz B, BN, R, nach dem Färben diazotiert und entwickelt: B und BN mit β-Oxynaphthoësäure, R mit Entwickler I *Ciba.* B ist sehr lichtecht und auch im sauren Bade überfärbeecht. Baumwolle und Seide bleiben nahezu weiß; -gelb G, 3 G, R; -marineblau BL, R, RL, 3 R, sind waschecht und lassen Baumwolle weiß; BL und RL sind auch im sauren Bade überfärbeecht; -orange 3 G, R–3 R, wasch- und lichtecht; Baumwolle bleibt weiß; 3 R ist auch im sauren Bade überfärbeecht; -rot 3 B, G, GR, lichtecht (besonders 3 B) und sehr waschecht; -saphirblau G; -scharlach G; -schwarz BL, G; -türkisblau, für lebhafte Grün; -violett B, 2 R, sehr lichtecht, Baumwolle weiß lassend. *Ristenpart.*

Ciba-Farbstoffe (*Ciba*) sind indigoide Küpenfarbstoffe, die meist von G. ENGI erfunden und bearbeitet worden sind (*Chem.-Ztg.* **1908**, 1178; **1911**, 667; **1914**, 199; Jahresberichte über die Fortschritte des Zeugdrucks **1908**, 182; *Ztschr. Farbenind.* **1909**, 359; *B.* **41**, 3331; *Färb. Ztg.* **1908**, 138; **1909**, 105; **1911**, 343). Die Ciba-Farbstoffe werden aus schwach alkalischer Küpe gefärbt und eignen sich daher zum Färben nicht nur pflanzlicher, sondern auch tierischer Faser. Ihre Echtheitseigenschaften sind vorzüglich.

Cibablau B ist 5,7,5'-Tribromindigo. Die Bromierung des Indigos kann in verschiedener Weise erfolgen, entweder in neutralen Lösungsmitteln, wie Nitrobenzol, *D. R. P.* 193 438 (*Ciba, Friedländer* **9**, 523), oder in Säuren, wie Eisessig, *D. R. P.* 208 471 (*Ciba*), *konz.* Schwefelsäure und Chlorsulfonsäure, *D. R. P.* 223 544 (*Bayer, Friedländer* **9**, 1190), oder durch Einwirkung von Bromdampf auf den scharf getrockneten Indigo, der erforderlichenfalls mit Kochsalz verdünnt wird (*Friedländer* **7**, 280–286). Die Substituierung erfolgt nach der Regel, daß das Halogen der Reihe nach erst die 5- bzw. 5'-, dann die 7- bzw. 7', und schließlich die 4- bzw. 4'-Stellung besetzt. Dunkelblaues Pulver, sublimiert in purpurroten Dämpfen. Färbt aus goldgelber Küpe ein reines rötliches Blau auf Baumwolle und Wolle.



Cibablau 2 B (2-BD-Paste), 1907, der erste 5,7,5',7'-Tetrabromindigo des Handels, sehr reines und sehr echtes Blau. *D. R. P.* 193 438, 208 471, 209 078; *A. P.* 856 776 (ENGI), gleich Brillantindigo 4 B (Bd. **II**, 663).

Cibablau G (GD-Paste) ist eine Mischung von 5,7,5',7'-Tetra- und 4,5,7,5',7'-Pentabromindigo. *D. R. P.* 231 407 (*Friedländer* **10**, 386). Dunkelblauer Teig. Sublimierbar in rotvioletten Dämpfen. Färbt aus goldgelber Küpe alle Fasern grünlich-

blau. Der Grünstich tritt besonders bei künstlichem Licht hervor. Ähnlich ist das noch grünere Cibablau 2 G (2-GD-Paste).

Cibablau 2 RH färbt ein rötliches Marineblau, auch aus der gemeinsamen Küpe aus Hydrosulfit und Natriumsulfid.

Cibabordeaux B ist 5,5'-Dibrom-bis-thionaphthenindigo und wurde zuerst 1907 durch Bromieren von Thioindigorot B dargestellt. *D. R. P.* 225 132 (*Friedländer* **9**, 1194). In roten Dämpfen sublimierbar, in Xylol blaurot mit schwacher gelber Fluorescenz löslich. Färbt aus oranger Küpe Baumwolle und Wolle und dient auch im Kattundruck. Auch mercerisier- und chlorecht.

Cibabraun R in Teig, 1912, ist 5,7,5',7'-Tetrabrom-6,6'-diaminoindigo. *D. R. P.* 221 531 (*Friedländer* **10**, 399; GRANDMOUGIN, *B.* **47**, 2372). Färbt ein Schokoladebraun auf Baumwolle, Wolle und im Kattundruck. Mit Chlorat ätzbar. Licht-, Walk- und Pottingechtheit sind vorzüglich, die Chlorechtheit etwas geringer. Weitere Marken sind G und 2 R.

Cibagelb G in Teig, 1911, ist bromiertes Indigogelb 3 G, s. d., dem nach den Untersuchungen von TH. POSNER (*B.* **59**, 1827 [1926]) nebenstehende Formel zukommt. Vgl. auch *Fierz* 453. *D. R. P.* 246 837 (*Friedländer* **10**, 400). Grüngelber Teig, getrocknet in Xylol mit gelber Farbe löslich, färbt aus blauroter Hydrosulfitküpe. Auch im Kattundruck sowie zusammen mit anderen Küpenfarbstoffen zur Herstellung von Grün und Modefarben auf Uniformtuchen anwendbar. Die röteren Marken 2 R, 5 R (*Färb. Ztg.* **1913**, Beilage 13) werden aus der Marke G durch Einwirkung gewisser Reduktionsmittel, z. B. Natriumhydrosulfit oder Natriumsulfhydrat, in Gegenwart indifferenter Lösungsmittel, z. B. Alkohol, und in Abwesenheit von kaustischem Alkali erhalten. *D. R. P.* 257 973 (*Chem.-Ztg.* **1914**, 199).

Cibagrau G, 1909, ist Monobrom-2-thionaphthen-2-indolindigo. *D. R. P.* 190 292, 190 293, 191 098 (*Friedländer* 8, 1375, 1376; **9**, 598). In rotvioletten Dämpfen sublimierbar, färbt aus gelber Hydrosulfitküpe ein licht-, wasch- und chlorechtes Grau auf Baumwolle, auch im Kattundruck sowie auf Wolle und Seide verwendbar. *D. R. P.* 232 069 (*Friedländer* **10**, 433). Verwandt ist die etwas rötere Marke B.

Cibagrün G Teig ist Dibrom-bis-β-naphthindolindigo. *D. R. P.* 193 970 (*Friedländer* **9**, 531). Beim Trocknen entsteht ein grünschwarzes Pulver, nur zum geringen Teil mit rotvioletten Dämpfen sublimierbar unter Verkohlung der Hauptmenge, löslich in Xylol mit grüner Farbe. Färbt aus braungelber Hydrosulfitküpe ein lebhaftes, wasch- und ziemlich chlorechtes Grün auf Baumwolle. Dient auch im Kattundruck.

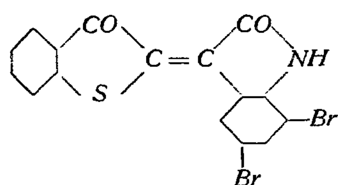
Cibaheliotrop B, 1909, ist Tetrabromindirubin. *D. R. P.* 192 682 (*Friedländer* **9**, 533). Sublimiert in rotvioletten Dämpfen, in Xylol schwer mit fuchsinroter Farbe löslich, färbt aus gelboliver Hydrosulfitküpe und dient im Kattundruck als Ersatz für Lila aus Eisenalizarin.

Cibaindigogelb 3 G s. Indigogelb 3 G (*Ciba*).

Cibaorange G Teig, 1912, ist ein Tribromabkömmling des 2-Thionaphthen-acenaphthenindigos, erhalten durch Kondensation von 6-Aminooxythionaphthen mit Acenaphthenchinon (*D. P. a.* G 33665, *A. P.* 1 081 898, ENGI und FRÖHLICH). Eingetrocknet schwer in Xylol mit gelber Farbe löslich, färbt aus braunvioletter Hydrosulfitküpe. Auch im Druck verwendet sowie zur Herstellung von Modetönen und Feldgrau auf Wolle wegen seiner guten Walk- und Pottingechtheit.

Cibarosa B entspricht Küpenrot (*I. G.*), s. d. Dient hauptsächlich in der Wollfärberei; die Marken BG und G auch für Baumwolle, Seide und im Kattundruck; auch chlorecht.

Cibarot B, 1912, ist 6,6'-Dichlor-bis-thionaphthenindigo, *A. P.* 848 354, *F. P.* 372 627. Sublimierbar in roten Dämpfen, in Xylol mit roter Farbe und gelber Fluorescenz löslich, färbt aus gelber Hydrosulfitküpe, dient auch im Kattundruck. Die Marke 3 B färbt alkaliechter als Cibabordeaux B; auf Baumwolle ist sie auch chlorecht, auf Wolle walk- und pottingecht.

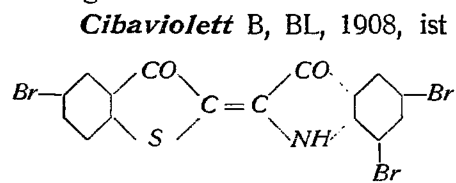


Cibarot G, 1908, ist Dibrom-2-thionaphthen-3-indolindigo. *D. R. P.* 191 097 (*Friedländer* **9**, 597). In braunen Dämpfen sublimierbar, in Xylol schwer löslich mit gelbroter Farbe und schwacher gelber Fluorescenz, färbt aus hellgelber Hydrosulfitküpe gelblichrot.

Cibarot R Teig ist bromiertes Cibascharlach G. *D. R. P.* 196 349, 212 870, 213 504 (*Friedländer* **9**, 611, 613, 614). Nach dem Trocknen teilweise in rotbraunen Dämpfen sublimierbar und in Xylol schwer mit gelber Farbe löslich, färbt aus bordeauxroter Hydrosulfitküpe.

Cibascharlach G, G extra, G-Paste, ist 2-Thionaphthen-acenaphthenindigo und wurde 1908 von GROB (*B.* **41**, 3331) aus 3-Oxythionaphthen und Acenaphthenchinon kondensiert. *D. R. P.* 205 377, 210 813, 211 696, 218 992, 224 158, 226 244, 232 714, 233 473, 243 536, 248 083 (*Friedländer* **9**, 607, 608, 610; **10**, 534, 536). Sublimierbar in rotbraunen Dämpfen, in Xylol schwer mit gelbroter Farbe löslich, färbt aus bordeauxroter Hydrosulfitküpe. Das chlorechte Scharlach auf Baumwolle findet auch im Kattundruck neben Indigo und Anilinschwarz Verwendung. Die Marke 3 G ist noch gelber.

Cibaviolett B, BL, 1908, ist Tribrom-2-thionaphthen-2-indolindigo. *D. R. P.* 190 292, 190 293, 191 098, 193 150 (*Friedländer* **8**, 1375, 1376; **9**, 594, 595, 598; *A. P.* 836 309, 848 356 [ENGI]). Sublimierbar in rotvioletten Dämpfen, in Xylol rotviolett löslich, färbt aus oranger Hydrosulfitküpe und wird auch im Kalikodruck verwendet. Die Marken R, 1909, 2 R, RN sind röter.



Cibaviolett 3 B, 1909, ist Dibrom-2-thionaphthen-2-indolindigo und ist blauer.

Ristenpart.

Cibalgin (*Ciba*) entspricht einer Mischung von Dimethylaminophenyldimethylpyrazolon und Dial im Verhältnis 7 : 1 und wird durch Zusatz von Monoäthylharnstoff und Urethan in Lösung gehalten (*Schw. P.* 105 840). Verwendung als Analgeticum, Sedativum und Schlafmittel. Tabletten zu 0,25 *g* oder 30 Tropfen einer Lösung, in Ampullen zu 0,5 $g = 2\ cm^3$ intramuskulär, intravenös $^1/_2 - 1$ Ampulle.

Dohrn.

Ciba-Naphthole (*Ciba*) sind Arylide der 2-Oxynaphthoesäure (s. auch Bd. **II**, 46). Sie werden auf der Faser (ohne vorherige Trocknung) mit Diazobasen gekuppelt:

Die Marke RA und RC mit Scharlachsalz Ciba R zu Rot; RF mit Orangebase Ciba I oder Scharlachbase Ciba I oder II, Scharlachsalz Ciba R und Bordeauxbase Ciba II; RN mit Scharlachsalz Ciba R oder mit Rotbase Ciba I oder II.

Die Marke RP ist abweichend von den vorigen 1-Oxynaphthalin-4-phenylketon und für den Kattundruck geeignet. Es läßt sich mit folgenden Diazobasen kuppeln: Scharlachsalz Ciba R, Rotbase Ciba III und IV, Bordeauxbase Ciba I und II, Blaubase Ciba I. Die Färbungen sind weiß ätzbar.

Cibanonfarbstoffe (*Ciba*) sind Anthrachinon-Küpenfarbstoffe (vgl. Indanthrenfarbstoffe). Die Cibanonfarbstoffe benötigen je nach der Länge des Färbebades 16–25 *cm*³ Natronlauge von 36° *Bé* auf 1 *l*.

Cibanonblau G, GN, GL, GLN, GC, GCD, GCDN entsprechen Indanthrenblau GCD. Die C-Marken werden durch Chlor grüner; der Ton kehrt aber durch Reduktionsmittel zurück.

Cibanonblau 2 G, 1924, entsteht durch Kalischmelze von 2-Amino-3-anthrachinoncarbonsäure (*D. R. P.* 430542, W. Moser). Dunkelblaues, kupferglänzendes Pulver, wird aus kochsalzhaltiger Küpe gefärbt, sehr licht-, wasch- und chlorecht.

Cibanonblau 3 G, 1909, ist ein Schwefelabkömmling des Methylbenzanthrons nach *D. R. P.* 209351 243751, 254098 (B. Mayer und L. Weil). Kupfriges, in Xylol unlösliches Pulver, in *konz.* Schwefelsäure braunrot löslich. Färbt aus blauvioletter Hydrosulfitküpe ein rasch ausziehendes Blau. Zugabe von Kolloiden ist zu empfehlen. Sehr licht- und waschecht; die leichte Trübung durch Chlor verschwindet mit Hydrosulfit.

Cibanonblau RS, RSN, RSNL entsprechen Indanthrenblau RS.

Cibanonbordeaux B, 1922, entsteht durch Einwirkung von 2,3-Diaminoanthrachinon und 1-Aminoanthrachinon auf Brom-1,2-naphthochinon (*D. R. P.* 388815, B. Mayer und W. Moser). In *konz.* Schwefelsäure gelbbraun löslich. Sehr koch- und chlorecht, daher für Buntbleiche geeignet.

Cibanonbraun B, V, 1907, entsteht durch Schwefelschmelze des 1-Amino-2-methylanthrachinons bei 250–300° nach *D. R. P.* 204958 (A. Schaarschmidt und B. Mayer, *Friedländer* **9**, 807). Braunschwarzes Pulver, in *konz.* Schwefelsäure braun löslich, färbt aus braunvioletter Hydrosulfitküpe ein licht- und waschechtes Braun auf Baumwolle. Die Marke R hat ähnliche Eigenschaften.

Cibanondunkelblau BO, BOA, MB, MBA entsprechen Indanthrendunkelblau BO. Die A-Marken eignen sich für Apparatefärberei.

Cibanongelb G, GN entsprechen Indanthrengelb G, die Marken 2 G und 3 G werden unter Zusatz von Salz gefärbt und sind für Buntbleiche geeignet.

Cibanongelb R und 2 R entstehen durch Verschmelzen von 2-Methylanthrachinon mit Schwefel und Behandeln mit Natriumhypochlorit, *D. R. P.* 209232 (A. Schaarschmidt), in Xylol schwer, in *konz.* Schwefelsäure trübrot löslich, färbt aus kochsalzhaltiger Küpe bäuch- und chlorecht.

Cibanongoldorange G entspricht Indanthrengoldorange, s. d. Die Marke 2 G hat ähnliche Eigenschaften und dient für Buntbleiche und Seidenbuntgewebe.

Cibanongrau BN, GN, RA, RN, besonders für Stückfärberei, RA für Apparatefärberei.

Cibanongrün B, 1912, entsteht durch Behandlung von Cibanonblau 3 G mit Salpetersäure (*D. R. P.* 261557, B. Mayer). Metallisch glänzendes Pulver, in *konz.* Schwefelsäure braun löslich. Für Buntbleiche geeignet, aber nach dem Chloren vorteilhaft mit Hydrosulfit oder Bisulfit behandelt. Die Marke GB entspricht Indanthrengrün B; die Marke GC, 1925, ist ein indigoider Farbstoff der Anthracenreihe (*D. R. P.* 427905, B. Mayer und J. Würgler). In *konz.* Schwefelsäure braun löslich; für Buntgewebe geeignet, auch für Kunstseide, Seide, sogar Wolle, weil mit wenig Alkali zu färben. Hydrosulfit-Leukotrop ätzt weiß.

Cibanonolive 2 G entspricht Indanthrenolive G, s. d.

Cibanonorange R, 1907, entsteht durch Verschmelzen von ω-Dichlormethylanthrachinon mit Schwefel und Behandlung mit Natriumhypochlorit (*D. R. P.* 209 231, B. MAYER und A. SCHAARSCHMIDT). Färbt gut gleich aus mit Salz geführter Küpe und ist für Buntbleiche geeignet. Die Marken 3 R und 6 R sind besonders lebhaft, licht-, chlor- und waschecht.

Cibanonrot B, 4 B sind für Buntbleiche geeignet; G hat ähnliche Eigenschaften wie Cibanonorange 3 R und 6 R.

Cibanonschwarz B, BA, BF, EA, EF, 2 G, 1912, sind Schwefelabkömmlinge des 2-Methylbenzanthrons. *D. R. P.* 209 351 (MAYER und PFANNENSTIEHL). Schwarzer Teig, nach dem Trocknen in Xylol unlöslich, färbt aus schwärzlicher, braunrot fluorescierender Hydrosulfitküpe Baumwolle, auch solche, die noch gebleicht wird, echt schwarz. BA, EA und 2 G können auch im Apparat gefärbt werden. Die Marke 2 B entspricht Indanthrengrün B, s. d.

Cibanonviolett R, RA, entsprechen Indanthrenviolett R extra; 2 R, RA entsprechen Indanthrenviolett 2 R extra, s. d.; die A-Marken sind für Apparatefärberei geeignet. *Ristenpart.*

Cif ist bei Preisangaben eine Abkürzung für cost, insurance, freight und bedeutet Preis einschließlich Versicherung und Fracht.

Cinchonin sowie Cinchonidin s. Alkaloidgewinnung, Bd. I, 217 und Chinaalkaloide, Bd. III, 183.

Citobarium (*Merck*), reines Bariumsulfat für röntgenologische Untersuchungen. Gibt, mit Wasser angerührt, beständige Suspensionen, die getrunken werden. 150 *g* per os, 200 *g* rectal. *Dohrn.*

Citometer wurde von RABE ursprünglich ein Meßapparat für Gase und Flüssigkeiten genannt, bei dem sich ein Körper entsprechend der Durchgangsmenge in einem undurchsichtigen konischen Rohre verschiebt und seine jeweilige Stellung in einem anschließenden durchsichtigen Rohr anzeigt (Abb. 129). Diese Ausführung ist gewählt worden, weil konische Bohrungen in undurchsichtigen Materialien, wie Metallen, gewöhnlich billiger herzustellen sind. Als Verschiebungskörper dient eine Kugel, Scheibe, Kalotte u. s. w. Das Citometer eignet sich für Gase und Flüssigkeiten beliebiger Beschaffenheit, also auch für alle Temperatur- und Druckverhältnisse. Das Citometer schafft für kontinuierliche Prozesse eine große Betriebserleichterung, da es die Zufuhr von Gasen und Flüssigkeiten überwacht und daher Veränderungen der Geschwindigkeit rechtzeitig erkennen läßt. Es wird z. B. verwendet für die Hydrierung von Fetten, Reinigung und sonstige Behandlung von Gasen, Kontrolle von Flüssigkeiten für Konzentration, Destillation, Absorption, Erhitzung, Abkühlung, Trocknung, Anfeuchtung, Teilung, Mischung in proportionalen Mengen. Der Apparat kann auch mit Aufzeichnung versehen werden. Der Name Citometer wird jetzt auch für Meßapparate benutzt, bei denen der konische Teil durchsichtig ist, also ein besonderes durchsichtiges Rohr für die Anzeige fortfällt. Hersteller: Dr. RABE, Charlottenburg. *Rabe.*

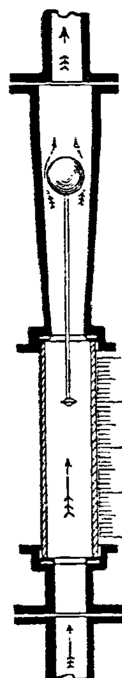
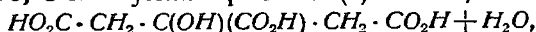


Abb. 129.

Citral, Citronellal, Citronellaöl, Citronellol, Citronenöl s. Riechstoffe.

Citronensäure, 3-Methylsäure-pentanol-(3)-disäure,



$$HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H + H_2O,$$

von SCHEELE im Jahre 1784 entdeckt, ist eine 3basische Alkoholsäure. Sie krystallisiert in durchsichtigen, großen, farblosen Prismen von angenehm saurem Geschmack.

Die Krystalle halten sich an trockener Luft sehr lange, verwittern jedoch allmählich und zerfallen zu einem lockeren, weißen Pulver. Bei 100° verliert die Säure ihr Wasser vollständig. Die wasserfreie Säure krystallisiert dann aus ihrer Lösung wieder wasserfrei aus. Sie löst sich bei 15° in 0,75, bei 100° in 0,5 Tl. Wasser. Citronensäure ist in Weingeist leicht, in geringerem Maße auch in Äther löslich. Zum Unterschied von der optisch aktiven Weinsäure bleibt ihre wässerige Lösung, in der Kälte mit Kalkwasser versetzt, klar, trübt sich aber sofort beim Kochen. Bringt man die Säure vorsichtig auf 175°, so bildet sie unter Wasseraustritt Aconitsäure, stärker erhitzt entwickelt sie stechend riechende Dämpfe.

Die folgende Tabelle gibt die Löslichkeit der Citronensäure in Wasser bei verschiedenen Temperaturen an (nach GUTTMANN-KLEMA).

Temperatur °C	% $C_6H_8O_7 + H_2O$	Temperatur °C	% $C_6H_8O_7 + H_2O$
0	53,3	8	58,4
1	53,7	9	59,1
2	54,1	10	59,8
3	54,7	11	60,9
4	55,4	12	62,2
5	56,0	13	63,4
6	56,6	14	64,7
7	57,5	15	66,0

Die Citronensäure kommt hauptsächlich in den Citronen vor, den Früchten von citrus limonum, neben geringen Mengen von Äpfelsäure, aber auch in anderen Citrusarten. Mit Weinsäure und Äpfelsäure findet sie sich noch in verschiedenen anderen Früchten, z. B. Preiselbeeren, Moosbeeren, Stachel- und roten Johannisbeeren, Heidel- und Himbeeren. Auch verschiedene andere Pflanzen enthalten Citronensäure.

Darstellung. Weitaus die meiste Citronensäure wird aus Citronen gewonnen. Ein geringer Teil wird durch Vergärung von Kohlehydraten mittels gewisser Pilze erhalten.

I. Darstellung aus Citronen.

Ausgangsmaterial ist stets citronensaures Calcium, das entweder aus dem Saft der Früchte direkt oder aus eingedicktem Citronensaft gewonnen wird. Produktionsländer sind in erster Linie Italien, besonders Sizilien, dann auch Westindien (Jamaica), in neuerer Zeit Californien und Kleinasien.

Für Genußzwecke wird die Citronensäure zumeist nicht rein dargestellt, sondern in Form von Citronensaft verwendet. Der aus guten Citronen gewonnene Saft enthält 6—7% Citronensäure und ist als solcher sowie in *konz.* Form mit 50—55% Säure, $C_6H_8O_7 + H_2O$, im Handel. Der *konz.* Saft dient fast ausschließlich für die Ausfuhr und ist infolge seines hohen Säuregehaltes auch ohne Konservierung haltbar. Seine Farbe ist dunkelbraun, wenn er von modern eingerichteten Betrieben stammt, die die Konzentration in Vakuumapparaten vornehmen, fast schwarz, wenn er aus kleinen Betrieben stammt, die die Konzentration in Kupferkesseln über freiem Feuer ausführen. Der unverdünnte Natursaft (agro crudo) wird im Inland entweder auf *konz.* Saft oder auf Calciumcitrat verarbeitet. Zu seiner Gewinnung werden entweder die ganzen geschälten Früchte oder das Fleisch (cavato), welches durch besondere löffelartige Messer aus der halbierten Frucht herausgeholt wird, in geeigneten Pressen ausgepreßt.

Zur Ausfuhr dient ein auf andere Art gewonnener Natursaft, der nur zu Genußzwecken Verwendung findet (Trinksaft). Zu seiner Gewinnung werden die halbierten Früchte durch Bohrköpfe aus Holz oder Aluminium ausgeholt und der gewonnene Saft je nach den im Bestimmungslande herrschenden Vorschriften konserviert (Deutschland 0,25—0,30% Ameisensäure; England mit schwefliger Säure), da er sonst nicht haltbar wäre. Seine Farbe ist grünlichgelb und bekommt bei längerem Lagern höchstens einen bräunlichen Stich.

120 *kg* Citronen = 1040 Stück geben 45—50 *l* rohen Saft („agro crudo") mit etwa 50 *g* Säure in 1 *l*. Er liefert 5,6—6 *l* *konz.* Saft („agro cotto") (*D* 1,4) mit 400—425 *g* Säure in 1 *l*, aus dem man 3,6—4 *kg* Calciumcitrat erhält. Von dem wertvolleren Citronenöl entstehen aus dem angegebenen Quantum Früchte 425—450 *g*. Nach neuesten Angaben liefern 10 000 *kg* Früchte = 100 000 Stück, die etwa 3% Säure enthalten, 5500 *kg* Fruchtfleisch = 4000 *kg* Saft mit etwa 6% Säure, was einer Ausbeute von 80% entspricht, ferner 4500 *kg* Schalen, die etwa 35 *kg* Öl ergeben. Minderwertige (angefaulte, unreife) Früchte liefern erheblich geringere Ausbeuten, weil sie sich schwer pressen lassen. In Italien sollen 30—50%, in Californien infolge besserer Kulturverfahren nur 10% der Ernte minderwertiges Material liefern.

a) Herstellung des citronensauren Calciums.

Die geschälten oder sonstwie vom Öl befreiten Citronen werden zunächst gepreßt oder durch Stachelwalzen zerkleinert und dann ev. noch nachgewaschen. Das Pressen erfolgt jetzt mittels Schneckenpresser (Bronze) im kontinuierlichen Arbeitsgang. Der mit Stroh gemengte Rückstand („pastazzo") kann nochmals gepreßt werden. Es findet auch die Diffusion gegen kaltes Wasser (*D. P. a.* B 684 377 [1926] BOSURGI-STUKART) auf diese Preßrückstände Anwendung. An störenden organischen Stoffen enthält der Saft Zucker, gummiähnliche Substanzen (Schleim) und Eiweißstoffe. Läßt man ihn 3 Tage stehen, so vergärt der Zucker, die anderen Stoffe setzen sich ab, und der Saft klärt sich. Man filtriert ihn dann noch ev. durch Kieselgur. Neuerdings[1] wird aus dem vergorenen Saft der Alkohol abdestilliert und so eine relativ große Menge von Alkohol gewonnen. Die Ausbeute beträgt etwas über 1% der Rohsaftmenge.

Der vom Alkohol befreite Saft wird in kupfernen Dreifachverdampfern im Vakuum bis auf etwa 50% Citronensäure konzentriert und nach dem völligen Abkühlen in Holzfässer zu 275 *kg* ohne Zusatz von Konservierungsmitteln abgefüllt. Er geht fast ausschließlich nach Nordamerika und wird dort auf Citronensäure aufgearbeitet; im Gegensatz zum citronensauren Kalk ist die Einfuhr von Citronensaft frei.

Nach einem neueren Verfahren von C. MANGOLD, R. DEFRIS und F. HECKELE (*Ital. P.* 205 168 und 251 491) wird der Saft einige Zeit unter einem Druck von 3—5 *Atm.* auf 130—150° erhitzt. Er läßt sich leicht von den unlöslich gewordenen Schleim- und Eiweißstoffen abfiltrieren und gibt bei seiner Weiterverarbeitung ein hochprozentiges citronensaures Calcium, u. zw. bei besserer Ausbeute. Den auf die angegebene Weise erhaltenen gewöhnlichen Saft kann man direkt auf Calciumcitrat verarbeiten. Den *konz.* Saft verdünnt man auf 17° *Bé*, so daß er etwa 330 *g* Citronensäure in 1 *l* enthält.

In der durch einen Vorwärmer geschickten oder durch direkten Dampf zum Sieden gebrachten Flüssigkeit wird durch möglichst reine, magnesiafreie Kalkmilch der größte Teil der Säure unter Rühren fortgenommen, der Rest mit reinem, am besten frisch gefälltem, feuchtem Calciumcarbonat fast neutralisiert. Die Masse wird abfiltriert, am besten in Filterpressen, heiß gewaschen und hiernach getrocknet. Sorgfältig bereitetes Calciumcitrat ist grauweiß, 70%ig, von nur schwachem, angenehmem Geruch; es darf nicht mehr nach Öl, das später verharzen würde, und auch nicht dumpfig riechen.

Das westindische Calciumcitrat entspricht diesen Anforderungen. Das italienische Produkt, welches von der CAMERA AGRUMARIA in Messina vertrieben wird, ist gewöhnlich gelbgrau bis rötlichbraun gefärbt. Sein Gehalt an Citronensäure beträgt nur etwa 64%. Das tiefst gefärbte Salz liefern die kleinen Betriebe Siziliens. Sie trocknen die Ware in mit Koksöfen geheizten Kammern, in denen oft eine Temperatur an 120—150° herrscht. Sehr wirtschaftlich sind dampfgeheizte Trockentrommeln (z. B. von PETRY & HECKING in Dortmund).

---

[1] Nach einer freundlichen Mitteilung von Herrn Dr. HECKELE, Olmütz.

Das Calciumcitrat kommt als trockenes Pulver, gemischt mit festen Stücken, in Fässern von etwa 650 *kg* Reingewicht in den Handel. Es muß vor der Verarbeitung auf die Säure einem Reinigungsprozeß unterworfen werden, um es gleichmäßig zu zerteilen und gefärbte, lösliche Beimengungen zu entfernen. Zu diesem Zweck wird es in einem mit Rührwerk versehenen Gefäß (vgl. Abb. 130) in heißes Wasser gebracht und mit diesem aufgekocht. Man hält die Mischung heiß, bis ein gleichmäßiger, dünner Brei entstanden ist. Dann pumpt man diesen in eine Filterpresse und wäscht das Salz mit reinem, möglichst heißem Wasser nach, bis die Ablauge fast farblos ist.

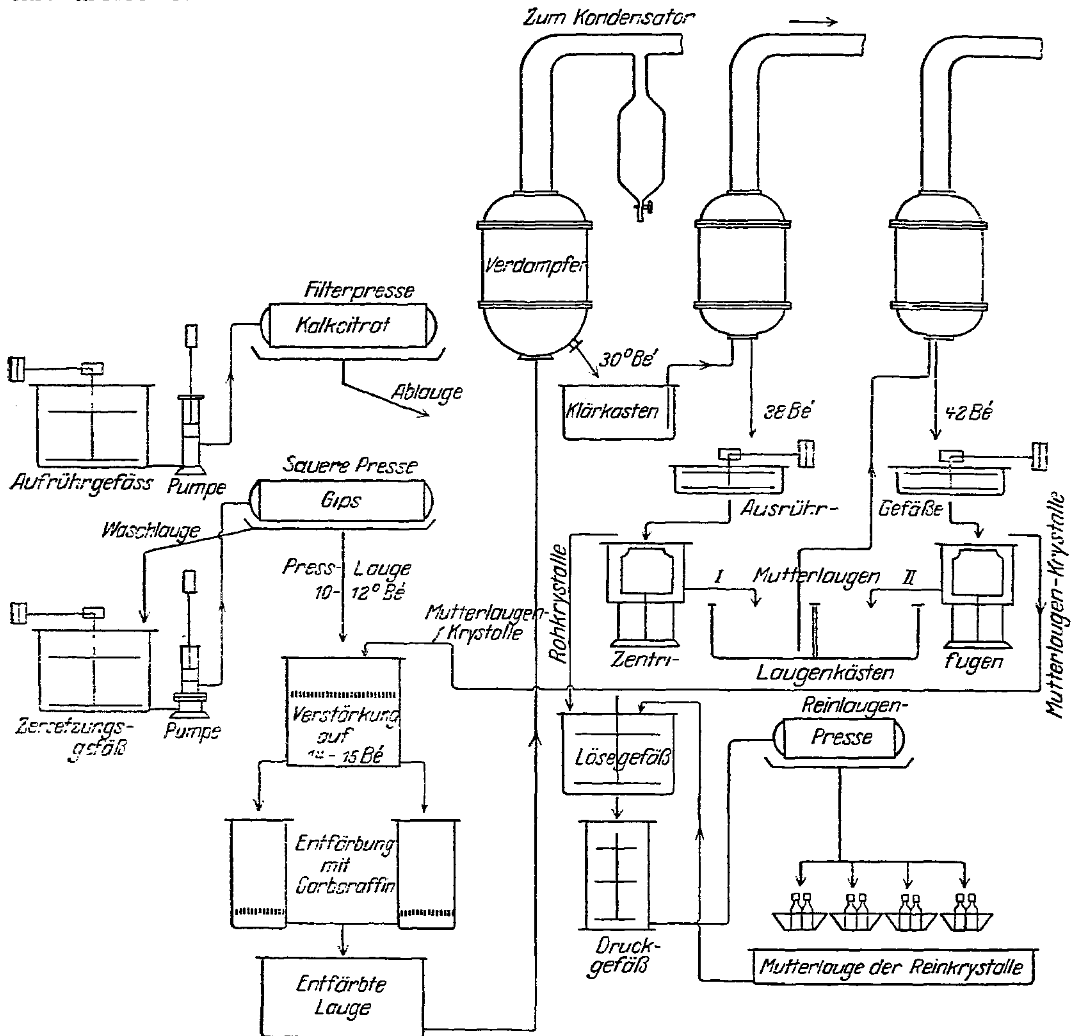


Abb. 130. Schema einer Anlage zur Herstellung von Citronensäure.

Eine zweite vom Verfasser gefundene Reinigung besteht darin, daß man in eine Aufschlämmung von Calciumcitrat in Wasser unter Kühlung Schwefeldioxyd einleitet. Das Citrat wird völlig gelöst und fällt nach dem Fortkochen des Schwefeldioxyds in reiner Form wieder aus.

Man arbeitet in 3 mit Hartgummi ausgekleideten, stehenden Druckzylindern. Der erste und zweite wird mit Calciumcitrat und Wasser beschickt. Im zweiten, in dem eine Kühlschlange liegt, wird das Citrat durch das Schwefeldioxyd gelöst; nicht absorbiertes Schwefeldioxyd geht in den ersten Zylinder zurück. Nachdem die Lösung in den letzten Zylinder übergeführt worden ist, wird sie hier durch indirekten Dampf gekocht, das entweichende SO_2 mit den Wasserdämpfen geht durch einen Kühler in eines der beiden ersten Gefäße zurück. Auch aus sehr dunklem Rohmaterial erhält man auf diese Weise ein rein weißes Calciumcitrat, das wie beim ersten Verfahren abgepreßt und mit heißem Wasser gewaschen wird. Es liefert bei der Zersetzung sehr helle Laugen. Die Gefäße dürfen nicht mit Blei ausgekleidet sein, da dieses Verbindungen der Sulfoxylsäure (hydroschweflige

Säure) liefert, welche sich unter Abscheidung von elementarem Schwefel zersetzen. Dieser schleppt sich bis in die fertigen Krystalle weiter, die dann eine trübe Lösung geben.

100 *l* roher Saft geben durchschnittlich 8 *kg* Calciumcitrat mit einem Gehalt von 64% Säure. 1000 *kg* = 800 *l konz.* Saft liefern 1200 *kg* feuchtes Salz mit 60% Wasser, entsprechend 480 *kg* trockenem Salz, das 5% Verunreinigungen enthält und 320 *kg* Säure ergibt.

b) Zersetzung des Calciumcitrats.

Herstellung der Rohsäure. In einem ausgebleiten, zylindrischen Rührgefäß wird das noch feuchte Calciumcitrat möglichst bald, da es nicht haltbar ist, durch Schwefelsäure in Gips und freie Citronensäure zerlegt. Man bereitet im Rührwerkskessel eine Schwefelsäure von 35%, die das Gefäß etwa zu $^1/_3$ füllen muß. Durch ein Kupferrohr läßt man Dampf ein und hält die Temperatur während des Eintragens des Calciumcitrats unter stetem Rühren auf 70—80°. Es muß ein geringer Schwefelsäureüberschuß vorhanden sein, damit die Lösungen im weiteren Verlauf der Fabrikation kein Blei aus der Apparatur aufnehmen. Eine filtrierte Probe darf im Reagensglas, mit der gleichen Menge 20%iger Chlorcalciumlösung versetzt, nicht vor Ablauf von 2′ eine Gipsausscheidung erkennen lassen. Während des Rührens hat man Entfärbungskohle, die bereits einmal gebraucht war, um sie völlig auszunutzen, zugesetzt (s. u.). Gegen das Ende der Zersetzung wird das stets vorhandene Eisen mit einer 20%igen Lösung von Ferrocyancalcium, dessen Base sich ebenfalls als unlöslicher Gips abscheidet, genau ausgefällt. Eine Probe mit Schwefelammon zeigt den Endpunkt an. Man läßt nun noch eine Zeitlang rühren und wiederholt vor dem Abpressen des Gipses nochmals die angegebenen beiden Proben.

Die Platten der (sauren) Filterpresse, welche den Gips von der Citronensäure trennen soll, sollen aus Pitchpineholz bestehen, ihre Kopfplatten gegen die Eisenteile durch Bleibelag geschützt sein. Als Tücher werden solche aus Kamel- oder Ziegenhaar, die sehr billig sind, empfohlen (G. Guttmann und F. Klema, *Chem.-Ztg.* **1927**, 706). Baumwolltücher sind starkem Verschleiß unterworfen. Ihre Haltbarkeit wird wesentlich erhöht, wenn man die Tücher aus der Gipspresse (sauren Presse) gegen die der Calciumcitratpresse von Zeit zu Zeit auswechselt.

Die Presse liefert eine 10—12° *Bé* starke Citronensäurelösung und wird mit heißem Wasser gewaschen. Das Waschwasser wird mit dieser Lauge vereinigt, dann über eine aus den Zwischenprodukten erhaltene unreine Citronensäure geleitet, wodurch sich die Preßlauge auf 14—15° *Bé* verstärkt. Zum Transport der Dünnlauge in die Pressen dienen Membranpumpen. *Konz.* oder heiße Lösungen müssen durch Druckfässer bewegt werden.

Früher war man darauf angewiesen, Citronensäure durch mehrfaches Umkrystallisieren (Ausrühren) auf genügende Reinheit zu bringen. Durch Anwendung von hochaktiver Entfärbungskohle, besonders von Carboraffin, kann das Verfahren wesentlich abgekürzt werden. Da schwächere Lösungen besser entfärbt werden als konzentrierte, setzt zweckmäßig die erste Carboraffinbehandlung bei der Preßlauge ein. Zu diesem Zweck schickt man die Lauge durch einen von 2 umschaltbaren, mit dem Entfärbungsmittel gefüllten Zylinder. Unwirksam gewordene Kohle kann bis zu einem gewissen Grade mit Natronlauge regeneriert werden.

Die entfärbte Lauge enthält stets noch etwas gelösten Gips, der mit steigender Konzentration ausgeschieden wird. Man dampft daher die Preßlauge in einem Vakuumverdampfgefäß aus Hartblei mit weiten Kupferrohren für die abziehenden Dämpfe bei 42—44° auf 30° *Bé* ein und läßt die Flüssigkeit dann in ein Gefäß (Klärkasten) ab, in dem sich der ausgeschiedene Gips zu Boden setzt. Die klar abgezogene Lauge wird nach mindestens 24stündigem Stehen in einen zweiten, kleineren Vakuumverdampfer gezogen und darin auf 38—40°, je nach der Jahreszeit, weiter eingedampft. Die Heizschlangen aus verstärktem Bleirohr werden mit Abdampf oder mit auf 2 *Atm.* reduziertem Frischdampf geheizt. Etwa einmal jährlich müssen die Schlangen von dem darauf sitzenden Gips befreit werden. Die auf die vorbeschriebene Weise erhaltenen Laugen dampfen, fast ohne zu schäumen, ein. Ev. kann man Schäumen durch Zusatz von etwas Mineralöl bekämpfen. Zur

Schonung des Kondensators der Vakuumanlage können die Brüden durch Kalkmilch geleitet werden.

Man kann die Preßlauge im Vakuumapparat auch nur bis 24° *Bé* eindampfen und mit Mutterlaugenkrystallen auf 30° *Bé* bringen (G. GUTTMANN und F. KLEMA, l. c.). Das setzt aber voraus, daß man von diesen immer genügend Vorrat hat.

Die auf 38—40° gedampfte Lauge läßt man in eine flache Rührpfanne von 2 *m* ∅ und rührt sie in etwa 2 Tagen kalt. Bewährt haben sich innen homogen verbleite Gefäße, weniger solche aus starkem Aluminiumblech, die von den Sulfaten und den Spuren von Schwefelsäure angegriffen werden. Man nimmt an, daß auch Apparate aus Monelmetall oder V 2 A-Stahl zu gebrauchen sind, aber, weil zu teuer, sind sie kaum irgendwo in Betrieb. War die Konzentration der Lauge richtig, so sind die entstandenen Krystalle grobkörnig und können durch Zentrifugieren leicht von der Mutterlauge getrennt werden. Wenn sich auf der kalten Masse in der Pfanne noch ein wenig Gips abgeschieden haben sollte, so kann er leicht entfernt werden; er wird in die Zersetzungsgefäße zurückgegeben. Die ausgerührte rohe Citronensäure kommt später zum Umlösen und gibt die Reinlauge, während die erste Mutterlauge weiter verarbeitet wird, sobald eine genügende Menge davon gesammelt ist.

Aus der 12^h stillgestellten Rührpfanne kann man den Hauptteil der Mutterlauge schon vor dem Zentrifugieren dadurch entfernen, daß man bis auf den Boden der Pfanne ein Kupferrohr mit einem Sieb am Ende einführt, die Lauge in einen der kleinen Vakuumapparate hineinzieht und weiterleitet.

Statt die Rohlauge auszurühren, kann man sie in einem besonderen Gefäß, z. B. einer Doppelschale, die ganz geöffnet werden kann, unter möglichst hohem Vakuum erkalten lassen. Das Sieden setzt sich anfangs fort, und die Krystallbildung beginnt bald. Auf diese Weise spart man die Kraft für das Ausrühren. Dieses Verfahren ist im kleinen versucht, aber in der Praxis noch nicht eingeführt worden, obwohl es aussichtsreich erscheint.

Die Rohkrystalle werden in einer Zentrifuge von nicht über 800 *mm* Trommeldurchmesser abgeschleudert und mit etwas Wasser gewaschen, das man mittels eines Trichters durch den Deckel der Zentrifuge leitet. Die gesammelte erste Mutterlauge wird in einem dritten Vakuumverdampfer bei einer Temperatur unter 52° auf 43—44° *Bé* gebracht. Die stark gedampfte Lauge kommt wieder in eine Rührpfanne. Sie gibt die ersten Mutterlaugenkrystalle und die zweite Mutterlauge. Die Krystalle dienen zum Verstärken der Preßlauge auf 14—15° vor ihrer Behandlung mit Carboraffin.

Auf diese Weise werden alle späteren Mutterlaugen verarbeitet. Die allmählich immer feiner ausfallenden Mutterlaugenkrystalle werden je nach ihrer Reinheit zur Verstärkung benutzt oder nötigenfalls in Wasser gelöst. Die Lösung wird dann wie die Rohlauge auf 38° *Bé* eingedampft. Häufig tritt schon bei der dritten Mutterlauge der Fall ein, daß die Krystallisationsfähigkeit beim Ausrühren sehr schlecht wird. Man kann dann manchmal noch durch ruhiges Stehenlassen der Lösung in großen, flachen Kästen Krystalle erzielen.

Mutterlaugen, bei denen keine Aussicht besteht, daß sie noch schleuderbare Krystalle liefern können, werden zu ihrer Reinigung nochmals in Calciumcitrat übergeführt. Man verdünnt die Lauge zunächst bis auf 17° *Bé* und läßt sie sich klären, zieht sie dann in einen ausgebleiten Rührwerkskessel, der nur bis zur Hälfte gefüllt werden darf, und erhitzt mit direktem Dampf bis zum Sieden. Jetzt wird die Hauptmenge der Citronensäure mit magnesiafreier Kalkmilch gefällt, der Rest am besten mit gefälltem kohlensauren Calcium. Der Endpunkt der Ausfällung ist erreicht, wenn eine Probe der heißen Mischung mit zugesetzter Citronensäurelauge und eine andere mit aufgeschlämmtem Calciumcarbonat ein mäßig starkes, erst allmählich einsetzendes Aufschäumen gibt. Man läßt noch einige Zeit rühren und preßt das Calciumsalz durch eine Filterpresse, in der man es mit möglichst heißem Wasser wäscht. Die gegen Lackmus sauer reagierende, stets phosphathaltige Ablauge läuft weg.

Reinigung der Citronensäure. Während man früher, als die hochwertigen Entfärbungskohlen (Norit, Ebonit, Carboraffin) noch nicht zur Verfügung standen, genötigt war, die Rohkrystalle in Wasser nochmals umzulösen, um so eine Mittelkrystallisation zu erhalten, kann man heute direkt aus den Rohkrystallen die Reinlauge herstellen, die die fertigen Citronensäurekrystalle ergibt.

In einem ausgebleiten, zylindrischen Rührgefäß mit Dampfschlange löst man die Rohkrystalle in reinem, möglichst weichem Wasser oder in der Mutterlauge einer vorangegangenen Reinkrystallisation bei höchstens 80°, bis die Lösung ungefähr 32° *Bé* zeigt, und fügt vorher die nötige Menge Norit oder Carboraffin und noch etwas Holzkohle hinzu, damit später beim Abpressen lockere Kuchen entstehen. Auf die Citronensäure berechnet, braucht man im ganzen etwa 1,5% Norit. Die entstandene Lösung muß eisenfrei sein; sie enthält jedoch noch andere Schwermetalle, die mit Bariumsulfid gefällt werden müssen.

Durch ein tief in das Rührgefäß eintauchendes Trichterrohr gibt man literweise eine geklärte, etwa 5° *Bé* starke Lösung von Schwefelbarium. Man verfolgt durch Proben die Ausfällung der Metalle und hört mit dem Zusatz auf, sobald eine 1 : 3 verdünnte, filtrierte, fast neutralisierte Probe mit Schwefelwasserstoffwasser kaum noch eine dunklere Färbung gibt. Ist die Entfernung der Schwermetalle schwierig, so gibt man, ehe man zuviel Bariumlösung zusetzt, etwas Schwefelsäure zur Reinlauge, was meist hilft; abgeschiedener, fein verteilter Schwefel löst sich leicht in der heißen, *konz.* Citronensäurelösung und bewirkt später Trübungen in der Krystallisation. Eisen, das nicht mehr vorhanden sein sollte, wird beim Übersättigen mit Ammoniak und Zugabe von wenig Schwefelammon erkannt; es kann jetzt nicht mehr entfernt werden. Es wird aus der Appretur von den Laugen nur dort aufgenommen, wo sie verdünnt gewesen sind.

Nach Entfernung der Schwermetalle wird die Citronensäurelösung, die im Winter 32° *Bé*, im Sommer etwas mehr haben soll, in einen tiefer stehenden Druckzylinder mit Rührwerk übergeführt und von dem Kohlengemenge in einer mit nitrierten Baumwolltüchern bespannten Filterpresse vorsichtig unter allmählicher Drucksteigerung abgepreßt. Die Lösung fließt in die Krystallisiergefäße, während die Kohle nach dem Waschen in der Presse in die Carboraffinzylinder oder in die Zersetzung zurückgeht.

Zur Erzielung gut ausgebildeter, handelsfähiger Krystalle sind nur innen glasierte Tonsatten von etwa 30 *l* Inhalt, in die zweckmäßig zwei mit Sand gefüllte Tonkrüge (Weißbierkruken) gestellt sind, oder Aluminiumrinnen brauchbar. In den Tonschalen ist die Krystallisation nach 3—4 Tagen beendet. Man entfernt die Mutterlauge, taucht die Schale in heißes Wasser und sprengt durch Bewegen der Krüge die Krystallmasse. Die vom Verfasser eingeführten, um ihre Längsachse drehbaren, doppelwandigen Aluminiumrinnen haben einen Durchmesser von 80 *cm* und eine Länge von 2 *m*. Nach Beginn der Krystallisation wird durch den Raum zwischen den Wänden Kühlwasser geleitet. Ist die Krystallisation beendet, so wird nach dem Abziehen der Mutterlauge die Doppelrinne umgedreht und statt des Wassers kurze Zeit Dampf durchgeleitet, wodurch die Krystallmasse abgesprengt wird und in ein untergestelltes Gefäß fällt. Da wegen der großen Löslichkeit der Citronensäure die Laugen nur verhältnismäßig wenig Krystalle liefern, so müssen in wärmeren Gegenden die Krystallisationsräume gekühlt werden, was kostspielig ist; bei Anwendung der Rinnen brauchen nur diese gekühlt zu werden.

Die Krystallkrusten kommen nun auf einen mit Aluminiumblech ausgeschlagenen Kasten, wo die noch anhaftende Mutterlauge abläuft, werden dann durch einen weitgestellten Krystallbrecher mit Granitwalzen geschickt, der nur das Gefüge sprengt, und hierauf in einer Kupfer- oder Hartgummizentrifuge geschleudert und etwas gewaschen. Mit einer Aluminiumkelle nimmt man die Krystalle aus der Schleuder, bringt sie auf papierbelegte Horden und trocknet sie einen Tag bei einer Temperatur unter 22°. In Fässern verpackt, halten sie sich an einem kühlen Ort lange Zeit, ohne zu verwittern. Die auf diese Weise hergestellten Krystalle stellen die handelsübliche Ware dar, die bleifrei sein muß, aber noch geringe Mengen Schwefelsäure enthalten darf.

Herstellung der chemisch reinen Citronensäure. Die chemisch reine, krystallisierte Citronensäure, den Anforderungen des *D. A. 6* und der Arzneibücher anderer Länder entsprechend, kann man in den gleichen, innen ausgebleiten Gefäßen erzeugen wie die bleifreie Ware, wenn man nur die Vorsicht gebraucht, stets noch eine, wenn auch sehr geringe Menge Schwefelsäure in den Lösungen

zu halten. Die Ausführung erfordert Aufmerksamkeit und etwas Übung, bietet aber keine besonderen Schwierigkeiten. Da auch die chemisch reine Säure in größeren Mengen verlangt wird, empfiehlt es sich, die ganze Fabrikation zeitweise auf deren Erzeugung einzustellen. Man beginnt bereits bei der Zersetzung des Calciumcitrats, indem man den Schwefelsäureüberschuß stärker herabsetzt, so daß fortgesetzt schwefelsäurearme Zwischenprodukte entstehen. Das Rohsalz löst man in Wasser statt in den Mutterlaugen der Reinkrystallisation, dampft diese Laugen ein und gibt kurz vor dem Ausrühren derselben etwa 1 *kg* gepulvertes Bariumcarbonat in die Rührpfanne. In gleicher Weise verfährt man mit der Rohlauge. Der entstehende Schwerspat geht zum allergrößten Teil beim Zentrifugieren durch die Krystallmasse hindurch in die Schleuderlauge und kann sich in den Sammelgefäßen zu Boden setzen. Ein kleiner Rest jedoch schleppt sich weiter und gelangt schließlich in die Reinlauge, welche sich infolgedessen schlechter pressen läßt. In großen Betrieben dauert es mehrere Wochen, ehe man die ersten chemisch reinen Krystalle erhält, die dann aber meist in allen folgenden Krystallisationen erscheinen, bis man das ursprüngliche Verfahren wieder aufnimmt.

Will man nur kleinere Mengen chemisch reiner Krystalle herstellen, so verdünnt man einen Teil der Mutterlaugen der Reinkrystallisationen in einem besonderen Rührgefäß auf 20° *Bé*, erhitzt durch indirekten Dampf und gibt Bariumcarbonat hinzu. Das gebildete Bariumsulfat setzt sich in dieser Verdünnung gut ab. Die klar abgezogene Lauge verstärkt man bis zu dem für die Reinkrystallisation erforderlichen Grade mit Krystallen, die man aus einem anderen Teil dieser Mutterlaugen durch Konzentrieren und Ausrühren erhalten hat.

Die Krystallisationswiege nach BOCK (s. Krystallisation) gibt zwar in schwächeren Laugenkonzentrationen sehr reine Krystalle, eignet sich aber für Citronensäure deswegen nicht, weil die Lösungen nicht so stark gehalten werden können, daß sie eine lohnende Menge von Krystallen liefern. Lösungen in der üblichen Stärke bilden an der Wand der Wiege starke Krusten; vor allem aber neigen sie dazu, wasserfreie Citronensäure entstehen zu lassen, die in Form von kleinen Drusen, welche viel Mutterlauge einschließen, auskrystallisiert und völlig unbrauchbar ist.

Die chemisch reine Citronensäure muß völlig bleifrei sein und darf nur äußerst geringe Mengen Schwefelsäure enthalten. Sie wird nach dem *D. A. 6* geprüft.

Citronensäurepulver beiderlei Sorten kann nur erhalten werden durch Mahlen der Krystalle in Desintegratoren oder ähnlich auseinanderschlagend wirkenden Mühlen. Sehr gut bewährt hat sich ein kleines Modell der Perplexmühle, durch welche während des Ganges Luft streicht, die das sich etwas erwärmende Pulver kühlt. Ein solches Pulver backt nicht zusammen, wenn es nach Verlassen der Mühle sogleich auf Horden ausgebreitet wird. Es kann nach 24^h verpackt werden. Das erste Pulver, das die Mühle liefert, enthält sehr leicht etwas Eisen und muß auf dieses geprüft werden. In einer ammoniakalisch gemachten Lösung darf mit Schwefelwasserstoff kein Schwefeleisen entstehen.

II. Darstellung von Citronensäure durch Gärung.

Außer aus Früchten kann Citronensäure durch Vergärung von Kohlehydraten, wie Zuckerarten und Stärkemehlen, gewonnen werden. Die ersten Versuche zur Herstellung reichen bis 1893 zurück. Nach H. WEHMER (*D. R. P.* 72957) wird eine 3–30%ige Zuckerlösung nach dem Zusatz anorganischer Nährsalze durch die Pilze Citromyces pfefferianus und glaber vergoren. Man erhält eine etwa 10%ige Citronensäurelösung in 8–14 Tagen. Wie später gefunden wurde, kann auch noch durch andere Pilze, z. B. Sterigmatocystis nigra, Mucor periformis, Penicillium glaucum und Aspergillus niger, Citronensäure entstehen. Reichlicher Zutritt von Sauerstoff ist notwendig, wird aber erschwert durch die Entstehung von Kohlendioxyd aus zugesetztem Calciumcarbonat, das die gebildete Citronensäure binden muß. Auch werden durch die lange Gärungsdauer Infektionen erleichtert. Daher wendet B. BLEYER (*D. R. P.* 434729) für ähnlich zusammengesetzte Substrate die in dem

Reingärungsspiritusverfahren üblichen Methoden an, z. B. die Vergärung in einem Amylogärbottich. Unter Rühren wird ständig sterile Luft zugeführt, die je nach Bedarf kühlend oder erwärmend wirkt, und unter späterem Zusatz von Schlämmkreide wird mit einer 10–15%igen Zuckerlösung gearbeitet bis zu einer Wasserstoffionenkonzentration von $p_H = 3{,}3-3{,}6$. Die in 5–8 Tagen beendete Umwandlung der Kohlehydrate soll 60%, in günstigen Fällen sogar 70–75% betragen.

A. FERNBACH (*E. P.* 266 414/5) vergärt Rohrzuckerlösungen mit reingezüchteten Aspergillus-Arten in Gegenwart von Anteilen von Salzsäure oder anderen starken Säuren, welche zur Schaffung einer p_H-Konzentration dienen, die die Lösungen vor Infektion schützt und Wärmesterilisation erübrigt, ohne die gezüchteten Organismen zu schädigen. J. SZUCS (MONTAN- UND INDUSTRIAL-WERKE VORM. J. D. STARCK, Prag) erzeugt Fermentations-Citronensäure aus Melasse (*Ö. P.* 101 009, *A. P.* 1 679 186).

Die KOHOLYT-AKTIENGESELLSCHAFT (*D. P. a.* K 90576/1928) verwendet als Nährmedium Sulfitablauge und unterstützt die Gärung gleichfalls durch starke Luft- oder Sauerstoffzufuhr und durch fortwährendes Umlaufenlassen der Flüssigkeit im Gärgefäß. Zur Erlangung geeigneter Gärungserreger züchtet sie Citromycessporen auf Bierwürze in Reinkultur und gewöhnt die Pilze an den neuen Nährboden durch Weiterzüchten auf Bierwürzen mit gesteigertem Sulfitlaugegehalt, beginnend mit 10%. Mit den so vorbereiteten Pilzen vergärt man dann eine reine Sulfitlauge bei 25°.

R. FALCK (*D. R. P.* 426 926) vermeidet die teuren Zuckerarten und benutzt das billigere Mehl, sogar die Stärke der Roßkastanie, Kornrade u. s. w. zur Vergärung mit Fadenpilzen, die gegen die schädlichen Bestandteile dieser Früchte unempfindlich sind. Die Beimpfung erfolgt auf ein in dünner Schicht ausgestrichenes Substrat, bestehend aus Wasser und Mehl mit Zusätzen von Ammonnitrat und Schlämmkreide. Bei 13° sollen nach 11 Tagen 25% (auf das Mehl bezogen) Citronensäure entstanden sein, wonach man den Aufstrich trocknet und verreibt (vgl. A. SALMONY, *Chem.-Ztg.* **51**, 902 [1921]). Bis jetzt ist durch Gärung gewonnenes Calciumcitrat nur in kleinen Mengen im Handel erschienen. So stellte es z. B. eine österreichische Fabrik her. Das Produkt war weiß und von guter Beschaffenheit. Z. Z. wird es von einer Fabrik in Lüttich durch Vergärung von Melasse gewonnen. Schließlich sei bemerkt, daß man auch A n a n a s a b f ä l l e, die bei der Ananaskonservenfabrikation entstehen, auf Calciumcitrat verarbeitet. Über das Verfahren ist nichts Näheres bekanntgeworden. Angeblich stellt die CALIFORNIA PACKING CORP. in San Franzisko 250 000 *kg* Citronensäure aus Ananasabfällen her (*Chemische Ind.* **49**, 955 [1926]; *Chem.-Ztg.* **50**, 796 [1926]).

Analytisches. Im Citronensaft sind außer der Citronensäure noch andere Pflanzensäuren vorhanden. Um den Gehalt an Citronensäure zu ermitteln, muß man in der genau neutralisierten und filtrierten Lösung das Calciumsalz erzeugen und in dem mit siedendem Wasser völlig ausgewaschenen und dann getrockneten Citrat nach einem der folgenden Verfahren den Citronensäuregehalt bestimmen. Die englischen Methoden sind die handelsüblichen. Sie gründen sich darauf, daß man eine größere Einwaage von Calciumcitrat im Maßkolben in verdünnter, etwa normaler Salzsäure unter Vermeidung eines größeren Überschusses löst. In eine Platinschale gibt man eine gemessene Menge von dieser Lösung, entsprechend 2–4 *g* Einwaage, zur Umfällung des Calciumcitrats. Dieses wird nach dem Auswaschen und Trocknen in der gleichen Schale verascht, und das entstandene Calciumcarbonat wird titrimetrisch bestimmt.

Nach TESCHEMACHER und SMITH wird die Umfällung in ammoniakalischer Lösung nach Zusatz von etwas reiner Chlorcalciumlösung bewirkt und das Calciumcitrat heiß mit einer klaren Lösung von destilliertem Wasser, das vorher mit reinem Calciumcitrat gesättigt worden ist, völlig chlorfrei gewaschen. Nach OGSTON und MOORE wird die abgemessene Menge mit Ätzkalilösung neutralisiert, mit Salzsäure sehr schwach angesäuert und in dieser Lösung Calciumcitrat ebenfalls unter Chlorcalciumzusatz in der Siedehitze ausgefällt und mit siedendem Wasser gewaschen. Nach dem Einengen des Filtrats wird die in Lösung befindliche, geringe Menge an Calciumcitrat wie oben ammoniakalisch gefällt, der Niederschlag mit siedendem Wasser gewaschen und das Filtrat nochmals in gleicher Weise behandelt. Die vereinigten Filterrückstände werden in der Platinschale verascht und in der angegebenen Weise titriert. Zur Unschädlichmachung etwa gebildeter Sulfide empfiehlt es sich, der sauren Flüssigkeit vor der Titrierung etwas Wasserstoffsuperoxyd, dessen Säuregehalt vorher festzustellen und bei der Rechnung zu berücksichtigen ist, zuzusetzen und sie kurze Zeit zu kochen.

Nach der Methode von KUNHEIM & Co. werden 3 *g* Calciumcitrat nach dem Aufschlämmen in Wasser mit 5 *g* reinem Natriumcarbonat einige Zeit gekocht, auf 500 cm^3 gebracht, filtriert und 50 cm^3 des Filtrats mit Essigsäure neutralisiert. Nach Zugabe von 0,25 cm^3 starker Essigsäure fällt man die Citronensäure mit 25 cm^3 einer 10%igen Bleiacetatlösung aus und setzt 125 cm^3 Weingeist hinzu. Man bringt nach dem Umschwenken und kurzem Stehenlassen den Niederschlag auf ein Filter, wäscht ihn mit einer Mischung von 1 Tl. Wasser und 2 Tl. Alkohol fast bleifrei, was geraume Zeit in Anspruch nimmt, bringt ihn in ein Glasgefäß und leitet $^1/_2{}^h$ lang Schwefelwasserstoff ein. Die Citronensäurelösung wird vom Bleisulfid abfiltriert, der Filterrückstand gut ausgewaschen, der Schwefelwasserstoff verjagt und die Säure mit $n/_{10}$-Natronlauge titriert (Phenolphthalein). Vorhandene Schwefelsäure in der Lösung muß besonders bestimmt und in Abzug gebracht werden.

M. SPICA (*Chem.-Ztg.* **34**, 1141 [1910]) hat eine Analyse angegeben, die sich auf die Zersetzung des Calciumcitrats mittels *konz.* Schwefelsäure gründet, wobei das Kohlenoxyd, das sich entwickelt, gemessen wird.

Anwendung. Citronensäure wird technisch besonders in der Kattundruckerei, teils als Reservage, teils zur Belebung der Farben, benutzt. Da sie, in verdünnter Lösung genossen, durstlöschend und kühlend wirkt, so wird sie bei Fieber, Diphtherie, rheumatischen Affektionen und besonders gegen Skorbut auf Schiffen angewendet. In den Vereinigten Staaten wird sie in größten Mengen zur Herstellung von „soft drinks" und Fruchtsäften, ferner Brausespezialitäten für medizinische Zwecke gebraucht. Sie ist ein Bestandteil des Migränins, des Urecidins, der Citrovanille, und dient zur Herstellung von Citrophen. Ein kleiner Teil dient zur Herstellung der Ammon-, Kalium-, Natrium- und Magnesiumsalze, die in der Therapie und Technik (Photographie, Laboratoriumsreagenzien) einige Verwendung finden (*Chemische Ind.* **49**, 891 [1926]). Vielfach wird sie als Ersatz des Essigs in der Hauswirtschaft benutzt. Schließlich soll sie in Frankreich zur Korrektion des Säuregehalts von Wein und Most gebraucht werden. Citronensäuretriäthylester, aus der Säure mit Alkohol und Chlorwasserstoff in üblicher Weise gewonnen, Kp_{17} 185°, D^{20}_{4} 1,369, dient als „Adinol" als Lösungs- und Weichmachungsmittel für Celluloseester in der Lackfabrikation.

Wirtschaftliches. Italien. Die Citronenproduktion Italiens betrug in 1000 Zentnern.

Provinz	1920	1921	1922	1923	1924	1925
Sizilien	2894	2544	2959	2851	2966	2918
Kalabrien	171	193	178	164	216	214
Campania	190	247	231	103	168	137
Puglien	55	63	75	64	62	63
Ligurien	62	55	15	14	8	–
Sardinien	18	12	9	14	9	7

Die erste Fabrik in Italien, welche Citronensäure produzierte, war die FABRICA CHIMICA ARENELLA in Palermo, gegründet von der SOCIETÀ ITALIANA GOLDENBERG, einer Tochtergesellschaft der CHEM. FABR. GOLDENBERG in Deutschland. Sie erlangte 1916 im Weltkriege ihre Unabhängigkeit. Z. Z. ist sie die größte Citronensäurefabrik der Erde. Sie beschäftigt 450 Arbeiter und kann jährlich 2500–3000 *t* Calciumcitrat (= 1500–2000 *t* Säure) erzeugen.

Durchschnittlich nutzen die italienischen Fabriken nur 40% ihrer Leistungsfähigkeit aus. $^1/_3$ der Früchte werden im Lande verbraucht oder exportiert, $^2/_3$ auf Citronenöl und Citronensäure verarbeitet. Der Verkauf von Calciumcitrat und Citronensäure erfolgt ausschließlich durch die staatliche CAMERA AGRUMARIA. Produzenten, welche ihre Ware dieser nicht abliefern, haben eine so hohe Abgabe zu zahlen, daß die CAMERA praktisch ein Monopol besitzt. Die italienische Produktion von Citronensäure wurde durch die amerikanische Prohibitionsbewegung sehr gefördert, weil citronensäurehaltige Getränke vielfach an die Stelle der alkoholischen traten. Schon seit einiger Zeit herrscht aber in Italien Überproduktion, weil die Amerikaner mit ihren Bemühungen, die eigene Produktion in Californien zu heben und durch hohe Schutzzölle die Einfuhr zu hindern, Erfolg gehabt haben, trotzdem das Öl der californischen Citronen, das wertvollste Produkt der Frucht, nur etwa 20% niedriger im Preise steht als das Öl der sizilianischen Citronen. Der Preis der Citronensäure ist in gewissem Umfange von dem der Weinsäure abhängig, die die Citronensäure in den meisten Anwendungsgebieten vertreten kann und viel wohlfeiler ist, weil sie noch mehr als Citronensäure ein Abfallprodukt darstellt.

Die italienischen Fabriken haben sich im Januar 1928 zu einem CONSORZIO ITALIANO FABBRICHE ACIDO CITRICO (CIFAC) zusammengeschlossen, u. zw. auf 5 Jahre, verlängerbar auf weitere 5 Jahre. Die kleineren Fabriken wurden stillgelegt und die Erzeugung in erster Linie in der nach einer wirtschaftlichen Krise durch die BANCA COMMERCIALE und die MONTECATINI sanierten ARENELLA in Palermo konzentriert; deren Kapazität wurde durch die Mitverwendung der aufgelassenen Weinsäureabteilung auf etwa 15 *t* Citronensäure pro Tag gebracht.

Italien. Citronensäure:

	1910	1913	1914	1915	1916	1917	1918	1919	1920	1921	1922	1923	1924	1925
Einfuhr *t* . . .	109	105	32	18	26	21	8	35	66	10	3	6	2	1
Ausfuhr *t* . .	1	242	599	756	1045	832	754	897	1529	648	1578	1330	1931	2777

Aus dieser Aufstellung ist ersichtlich, daß die Herstellung der Citronensäure in Italien selbst mit dem Jahre 1913 in größerem Maßstabe beginnt. Die Produktion an Krystallen einschließlich der Citronensäure im Saft wird geschätzt auf durchschnittlich jährlich (1906–1913): 4100 *t*, (1914–1918): 4750 *t*, (1919–1925): 4900 *t*.

1925 ging von der Ausfuhr Italiens nach

Argentinien . 2644 *dz*	Brasilien . 1035 *dz*	Großbritannien . 3194 *dz*	den Vereinigten Staaten 3421 *dz*
Deutschland 5172 „	Frankreich 2723 „	den Niederlanden 1892 „	den anderen Ländern . 7687 „

Calciumcitrat:

	1910	1911	1912	1913	1914	1915	1916	1917	1918	1919	1920	1921	1922	1923	1924	1925
Ausfuhr *t* . .	6476	8149	7680	3812	5688	6704	7279	5838	3758	3458	7877	653	9017	3089	3775	4678

Nach italienischer Schätzung war die Produktion: 1908–1910: 6000 *t*, 1918–1920: 8500 *t*, 1922–1923: 8000 *t*. In den letzten Jahren ist sie auf etwa 5500 *t* zurückgegangen.

Deutschland. Citronensäure:

	1910	1911	1912	1913	1922	1923	1924	1925	1926
Einfuhr *t* . . .	206	178	162	310	6	6	71	349	189
Ausfuhr *t* . . .	381	559	553	530	358	189	26	24	26

Calciumcitrat:

	1910	1911	1912	1913	1920	1922	1923	1924	1925[1]
Einfuhr *t* . . .	841	1022	1261	482	418	727	276	117	0

Seit 1925 wird in Deutschland Citronensäure nicht mehr fabriziert. Ihr Preis beträgt z. Z. 3,75 M. pro 1 *kg*.

Großbritannien. 1920—1923 verbrauchte die Industrie durchschnittlich jährlich 12 400 *dz* Calciumcitrat. Die Jahresproduktion an Säure betrug etwa 7500 *dz*. Jetzt (1928) scheint die Produktion wesentlich größer zu sein, wie aus der Zunahme des Imports an Citronensaft und besonders Calciumcitrat und aus der Steigerung der Ausfuhr von Säure hervorgeht. Der englische Verbrauch an Säure beträgt z. Z. etwa 5300 *dz*. Alles Calciumcitrat wird aus Italien bezogen. Auch Säure wird zum Teil von dort eingeführt (vgl. *Chemische Ind.* 51, 225 [1928]).

Die übrigen Länder erhalten zumeist wesentlich kleinere Mengen von Großbritannien geliefert und werden deshalb hier nicht besonders aufgeführt. 1925 exportierte Großbritannien nach Australien 2559 *cwt.*, Canada 1099 *cwt.*, Spanien 1060 *cwt.*, südafrikanische Union 492 *cwt.*, Neuseeland 668 *cwt.*

Frankreich. Die Einfuhr von Calciumcitrat betrug 1920–1925 im Mittel etwa 6900 *dz*, entsprechend 4200 *dz* Säure.

Spanien. Es existiert eine Fabrik, die CITRICA MURCIANA, die einige tausend Doppelzentner Säure im Jahr herstellt. Außerdem werden noch etwa 2000 *dz* eingeführt.

Vereinigte Staaten. $^5/_6$ des Bedarfs an Citronensäure werden im Lande hergestellt, u. zw. zumeist aus sizilianischem Calciumcitrat. Californien deckt den Rest des Bedarfs. 1915–1919 wurden jährlich im Mittel 24 964 *dz* Calciumcitrat (entsprechend etwa 15 000 *dz* Säure) und 1745 *dz* fertige Säure eingeführt, so daß sich ein jährlicher Konsum von 16 800 *dz* ergibt. 1920–1924 kamen im Mittel 30 016 *dz* (= 18 000 *dz* Säure) Citrat und 4533 fertige Säure zur Einfuhr, im ganzen also 22 600 *dz*, d. s. 40% der Weltproduktion. Aus einheimischem Rohmaterial werden außerdem 15–20% hergestellt. Es ergibt sich also ein Konsum von 26 000–27 000 *dz*, d. i. etwa 50% der Weltproduktion. Die große Einfuhr 1922 wurde durch die exorbitante Zollerhöhung auf Citronensäure und Calciumcitrat, die angekündigt war, hervorgerufen. Demgemäß trat in den zwei folgenden Jahren ein starkes Sinken der Einfuhr ein.

	Einfuhr von Calciumcitrat (*dz*)	Einfuhr von Säure (*dz*)		Einfuhr von Calciumcitrat (*dz*)	Einfuhr von Säure (*dz*)
1920	56 655	5976	1923	7569	3052
1921	4 486	4185	1924	8794	3379
1922	72 579	6012			

Literatur: G. GUTTMANN und F. KLEMA, Die Citronensäureindustrie Siziliens. *Chem.-Ztg.* 51, 705, 726 [1927]. – W. HALLERBACH, Die Citronensäure und ihre Derivate. Berlin 1911. – B. MELIS, *Annali Chim. appl.* 16, 135 [1926]; *Giorn Chim. ind. appl.* 8, 467 [1926]. – M. REINBECK, Die Entwicklung der Citronensäureindustrie der hauptsächlichsten Länder in den letzten Jahrzehnten. *Chemische Ind.* 49, 788, 830 [1926]. – U. ROUX, La grande Industrie des Acides organiques. Paris 1912. H. Dunod und E. Pinat. – A. SALMONY, Citronensäure durch Gärung. *Chem.-Ztg.* 51, 902 [1927]. – *Chemische Ind.* 48, 226 [1925]; 49, 891, 955 [1926]; 51, 225 [1928]. *Geuther.*

Citronin in verschiedenen Marken (*Ciba, I. G., Sandoz*) ist gleich Azoflavin 3 R und S (*I. G.*) (Bd. **II**, 46). *Ristenpart.*

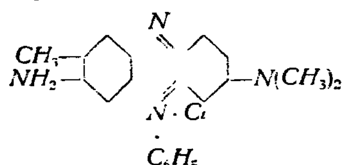
Citrophen (I. ROOS, Frankfurt a. M.) ist citronensaures p-Phenetidin, wird hergestellt nach *D. R. P.* 101 951 durch Zusammenbringen von je 1 *Mol.* Citronen-

[1] Ausfuhr 1 *t* in den vorhergehenden Jahren (*Chemische Ind.* 49, 831 [1926]; 50, 214 [1927]).

säure und p-Phenetidin in alkoholischer Lösung. Weiße Krystalle, in 40 Tl. Wasser löslich, schmilzt bei 188°. Anwendung als Antipyreticum und Antineuralgicum in Dosen von 0,5—1,0 *g*, Nebenwirkungen Herzschwäche, Cyanose. *Dohrn.*

Clauden (LUITPOLD-WERK, CHEM.-PHARM. FABRIK, München) ist ein aus Lungengewebe hergestelltes Produkt, das eine Thrombokinase enthält, also bei Anwesenheit von Kalk Blutstillung erzeugt. Rotbraunes Pulver, das, in Wasser (2,5%) angerieben, eine schäumende Lösung gibt. Anwendung zur Blutstillung bei Hämophilie, per os, subcutan und intramuskulär, intravenös 5—10 cm^3 der 2,5%igen Lösung, auch als Tabletten. *Dohrn.*

Clavipurin (GEHE & Co.) entspricht einer 1%igen Lösung der wirksamen Alkaloide des Mutterkorns von konstanter Wirkung. Innerlich 35 Tropfen 3mal täglich, Tabletten zu 0,1 *g*, Ampullen mit 1 cm^3. *Dohrn.*



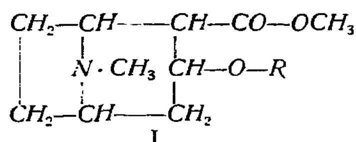
Clematin (*Geigy*) ist ein basischer Azinfarbstoff und wird durch gemeinsame Oxydation von Dimethyl-p-phenylendiamin, Anilin und o-Toluidin erhalten. Dunkles metallisch glänzendes Pulver, färbt ein bläuliches Rot. *Ristenpart.*

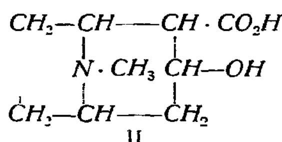
Cleve-Säure ist 1-Naphthol-5-sulfosäure (s. Naphthalinabkömmlinge).

Cobalt s. Kobalt.

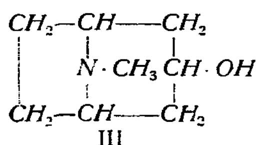
Cocaalkaloide sind die basischen Inhaltsstoffe der Cocablätter von Erythroxylonarten. Diese Alkaloide zerfallen in vier Gruppen:

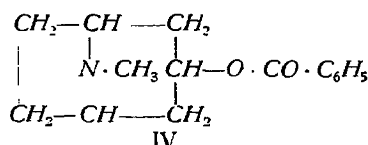
1. Die Cocaine (I), die sich von Ekgonin (II) ableiten und bei der Hydrolyse Ekgonin, Methylalkohol und eine der folgenden aromatischen Säuren liefern: Benzoesäure, Zimtsäure, Truxillsäure (polymere Zimtsäuren). Für l-Cocain, das Hauptalkaloid, ist in I R = Benzoyl, für Cinnamoylcocain = Cinnamoyl, für α- und β-Truxillin = Truxilloyl, in letzterem Falle unter Verknüpfung zweier Ekgoninmoleküle.


I


II

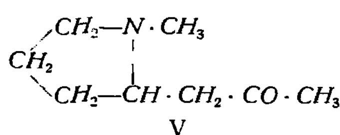
2. Die Pseudotropeine, die sich vom basischen Alkohol Pseudotropin (III) ableiten. Beispiel: Tropacocain (IV) = Benzoylpseudotropein

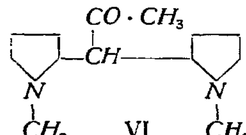

III


IV

3. Die Acylekgonine, bei denen die Carboxylgruppe des Ekgonins (I) frei, dagegen die Alkoholgruppe verestert ist, u. zw. analog wie bei den Cocainen durch eine aromatische Säure. Beispiel: Benzoylekgonin.

4. Die Hygrine, die sich vom Pyrrolidin ableiten: Hygrin (V) und Cuscohygrin (VI):


V


VI

Die Beweise für die Konstitution des Ekgonins und seiner Abkömmlinge hat hauptsächlich WILLSTÄTTER in berühmten Arbeiten durch Abbau und Synthese erbracht.

Technisch hat l-Cocain die größte Bedeutung. Tropacocain ist selten und wird nur in geringen Mengen hergestellt. Von den übrigen Alkaloiden sind die Ekgoninabkömmlinge wertvoll, weil über Ekgonin halbsynthetisch l-Cocain daraus hergestellt wird. Die Hygrine sind technisch bedeutungslos.

Die Heimat der Erythroxylonarten, die Cocablätter liefern, ist der westliche Teil des tropischen Südamerikas; Cocablätter sind bei den dortigen Indianern von alters her als Stimulans in Benutzung. Heute spielen Cocablätter von wildwachsenden Pflanzen keine Rolle im Handel, vielmehr stammen die Cocablätter des Handels aus Kulturen. Drei Erythroxylonarten werden angebaut:

1. Erythroxylon Coca Lam. (bolivische oder Huanuco-Coca).
2. E. Coca var. novogranatense (Java-Coca).
3. E. Truxillense Roxby (Peru- oder Truxillo-Coca).

Auf dem Drogenmarkte unterscheidet man vier Sorten Cocablätter:

Huanuco oder Bolivia (von 1.), Truxillo oder Peru (von 3.), Java (von 2.) und Ceylon (von 2. oder 3.).

Bei weitem die Hauptrolle spielt heute die Java-Coca, obwohl sie bei etwa 2% Gesamtcocaingehalt nur etwa 0,5% l-Cocain, im übrigen etwa ebensoviel Cinnamoylcocain und 1% Truxillin enthält, während das Gesamtcocain der amerikanischen Sorten zu etwa 90% aus l-Cocain besteht. Bei der Sorgfalt, mit der auf Java der tropische Landbau betrieben wird, hat nämlich die Java-Coca die anderen Sorten in den Hintergrund drängen können.

Es gibt auf Java nur etwa vier reine Cocaplantagen, auf denen Coca ähnlich wie Tee in geschlossenen Beständen, aber unter Schattenbäumen (Kapok, Rubber) gezüchtet wird. Sie liegen auf West-Java in 400—700 *m* Meereshöhe. Aber auf vielen Plantagen ähnlicher Höhenlage, die in der Hauptsache anderen Zwecken dienen, wird Coca als Wegeeinfassung oder in Hecken gezogen, ähnlich wie in Deutschland Buchsbaum oder Liguster, und ganz erhebliche Mengen stammen aus dieser Quelle; die Gesamtjahresproduktion Javas beträgt etwa 700000 *kg* trockene Cocablätter.

Coca wird als Strauch gezogen, liefert schon nach 9—12 Monaten Erträge und bleibt etwa 20 Jahre produktiv. Anbau und Ernte sind ähnlich wie bei Tee. Coca verlangt guten Boden und sorgfältige Pflege, da sie weit empfindlicher ist als Tee; sie erschöpft den Boden stark und beansprucht reichliche Stickstoffzufuhr durch Gründüngung oder künstlichen Dünger, der aber erst in den letzten Jahren Eingang zu finden beginnt.

Die Blätter werden am frühen Morgen gepflückt, sogleich in der Sonne vorgetrocknet und nach wenigen Stunden im Sirokko-Trockner (bei der Teebereitung gebräuchliche Trockenapparate) bei Holzfeuerung und elektrischer Ventilation behutsam, aber gänzlich getrocknet, so daß sie spröde und leicht zerreiblich werden. Dabei müssen sie die lebhaft grüne Farbe behalten. Sogleich, wenn sie den Trockner verlassen, werden sie durch grobe Siebe getrieben, so daß die Stielchen zurückbleiben. Diese Stielchen werden auf der Plantage als Dünger benutzt und nur bei abnorm hohen Preisen der Blätter in den Handel gebracht, da sie nur etwa halb so viel Cocain enthalten wie die Blätter. Die gesiebten Blätter werden in Schlagkreuzmühlen oder auch nur durch Stampfen in Grießform gebracht und unverzüglich in Teekisten verpackt, die mit starker Bleifolie ausgelegt sind. Die Folie wird verlötet, so daß die Blätter ganz trocken bleiben. Das ist nötig, weil schon bei geringem Feuchtigkeitsgehalt beim Lagern der Gehalt an Cocainen durch hydrolytische Esterspaltung zurückgeht und außerdem die Blätter leicht schimmeln.

Der Markt für Java-Coca ist Amsterdam; über London und Hamburg, wo früher viel Coca gehandelt wurde, gehen nur noch die geringen Mengen Cocablätter und Rohcocain anderer Herkunft.

In Amsterdam werden die Cocablätter in Partien mit offizieller Analyse zur Versteigerung gestellt, aber die Versteigerungen finden in einem bestimmten Kreise von Cocainfabrikanten statt, die wie die Chininfabrikanten, mit denen sie übrigens meistens identisch sind, zu einer Konvention zusammengeschlossen sind.

Analyse. Die offizielle „Amsterdamer" Analysenmethode ist nicht veröffentlicht, aber die folgende liefert erfahrungsgemäß praktisch identische Ergebnisse:

12,5 *g* fein geriebenes Cocablatt mischt man in einem gutglasierten Porzellanmörser mit 5 *cm*³ 25%iger Ammoniakflüssigkeit, überführt quantitativ, unter Nachwischen mit Filtrierpapier oder Watte, in eine SOXHLET-Extraktionshülse, und extrahiert 10—12ʰ mit Petroläther, *Kp* 70—75⁰, im SOXHLET-Apparat. Den petrolätherischen Auszug schüttelt man mit 50 + 30 + 20 *cm*³ 0,5%iger Salzsäure aus, prüft mit MAYERS[1] Reagens, ob er alkaloidfrei ist, schüttelt bei positivem Ausfall der Reaktion nochmals mit 20 *cm*³ 0,5%iger Salzsäure aus, vereinigt die salzsauren Auszüge in einem Becherglase, entfernt etwa mitgerissenen Petroläther mit einem Handgebläse, filtriert in einen Scheidetrichter und befreit das Filtrat durch Ausschütteln mit 50 *cm*³ Äther von Verunreinigungen, versetzt die wässerige salzsaure Lösung mit einigen Tropfen Methylorangelösung, dann mit 5 *cm*³ 25%iger Ammoniakflüssigkeit oder so viel, daß sie alkalisch reagiert, und schüttelt mit 50 + 35 + 25 *cm*³ Äther aus, sammelt die ätherischen Ausschüttelungen in einem genau gewogenen Kölbchen, destilliert den Äther ab, entfernt die letzten Ätheranteile auf dem Wasserbade durch Ausblasen mit einem Handgebläse und trocknet den Rückstand bis zum konstanten Gewicht.

Analytiker, die nicht gewandt genug arbeiten, finden besonders bei Java-Coca nach dieser Methode zuweilen einige Zehntelprozente Cocain weniger, als die offizielle Analyse angibt. In der Regel haben sie dann Verluste durch Esterspaltung der Cocaine gehabt; denn Cocain, zugleich Amin und Doppelester, entzieht sich der Extraktion durch hydroxylfreie Lösungsmittel, sobald eine oder beide Estergruppen des Moleküls verseift sind; Ekgonin (I), das Endprodukt der Verseifung, ist zugleich Amin, Säure und Alkohol und als inneres Salz wasserlöslich, so daß es wässerigen Lösungen nicht mehr durch ätherische (hydroxylfreie) Lösungsmittel entzogen werden kann. Das ist gleich wichtig für Analyse wie für Fabrikation, und es sei an die Feststellung der physikalischen Chemie erinnert, daß Ester durch Hydroxyl-Ionen (Alkalien) 1500mal schneller verseift werden als durch Wasserstoff-Ionen (Säuren). Hieraus erklären sich für Coca die empirisch ausgebildeten Methoden der Analyse und der Fabrikation, die von denen für andere Alkaloide abweichen.

Herstellung des l-Cocains aus Cocablättern. Aus dieser Empfindlichkeit der Cocaine gegen verseifende Einflüsse ergibt sich ferner, daß es schon wegen des wärmeren Klimas unrationell ist, in den Tropen Cocain aus Blättern herzustellen, sei es auch nur Roh-Cocain. Dazu kommen dann noch die sonstigen Bedingungen der Tropen, wie sie bei den Chinaalkaloiden (Bd. **III**, 183) erörtert worden sind, und man kann es vom technischen Standpunkte aus nur als Verschwendung kostbaren Rohmateriales bezeichnen, wenn im tropischen Südamerika auch heute noch gewisse Mengen Roh-Cocain aus Blättern hergestellt werden; 1912 soll diese Menge sogar noch 6000 *kg* betragen haben (Chemist and Druggist **80**, 51 [1912]). Dieses Roh-Cocain wird z. B. in Peru aus dort geernteten Cocablättern so hergestellt, daß die Blätter mit 20%iger Salzlösung oder Kalkbrei durchfeuchtet und mit Petroläther extrahiert werden, oder so, daß man die Blätter zuerst mit sehr verdünnter Schwefelsäure extrahiert, den schwefelsauren Auszug mit Soda alkalisch macht, und das Cocain mit Petroläther aufnimmt. Dem Petroläther wird es mit verdünnter Schwefelsäure wieder entzogen. Dann wird das Cocain mit Soda als Base gefällt, abgepreßt und getrocknet. Es wird nicht im Lande auf Rein-Cocain verarbeitet, sondern exportiert. Die Reinigung ist fast ebenso brutal wie die Fabrikation: Man zerstört die etwa 10% oxydationsfähigen Cocaine, die darin enthalten sind, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat (vgl. SCHWYZER, Fabrikation der Alkaloide, Berlin 1927, S. 83) und krystallisiert um. Zwar kann man aus den Mutterlaugen Ekgonin gewinnen und dieses, wie später beschrieben, auf Cocain verarbeiten, aber trotzdem sind die Verluste, berechnet auf Cocain im Blatt, prohibitiv, und es erklärt sich nur aus der

[1] MAYERS Reagens ist eine Auflösung von 13,546 *g* Quecksilberchlorid und 49,8 *g* Kaliumjodid zu 1 *l* in Wasser.

Unkenntnis dieser Verluste, daß auch heute noch gewisse Mengen Cocablätter so verarbeitet werden; der Pflanzer kennt eben nicht den Gehalt seiner Blätter, die er auf Roh-Cocain verarbeitet.

Die rationelle Fabrikation des Cocains aus Blättern im gemäßigten Klima zerfällt in folgende Stufen:

1. Extraktion von Rohöl (Roh-Cocain),
2. Spaltung des Rohöls zu Ekgonin,
3. Cocain-Halbsynthese aus Ekgonin.

1. Extraktion des Rohöls. Für Cocain als Doppelester, der empfindlich ist gegen verseifende Einflüsse (vgl. unter Analyse), vermeidet man, im Gegensatze zu anderen Alkaloiden, die alkalische Extraktion des Rohmaterials. Man extrahiert vielmehr zuerst die Blätter mit verdünnter Schwefelsäure, macht erst die wässerigen schwefelsauren Auszüge alkalisch und entzieht ihnen sofort die Cocaine, so daß die Möglichkeit der Verseifung durch Alkalien möglichst eingeschränkt wird. In den heißen Sommermonaten, mindestens im Juli und August, setzt man die Extraktion ganz aus, um der schnelleren Verseifung bei erhöhter Temperatur zu entgehen. Man vermeidet dadurch auch, daß schleimbildende Bakterien, die sich im Sommer stärker in feuchten Blättern und besonders in wässerigen Laugen entwickeln und Anlaß zu schwer trennbaren Emulsionen geben, die Extraktion stören.

Im einzelnen arbeitet man bei der Extraktion wie folgt: Die Blätter[1] mischt man grießförmig, wie sie aus den Tropen gesandt werden, auf Kollergängen aus säureunempfindlichen Steinen in Kupferfassung, wie sie z. B. in der Schokoladeindustrie benutzt werden, mit so viel 3%iger wässeriger Schwefelsäure, daß sich eine Probe beim Zusammendrücken mit der Hand zwar ballt, aber noch keine Tropfen abgibt, und füllt sie in geräumige flache offene eiserne Extraktionskästen, die innen mit Asphaltlack gestrichen und mit einem jutebezogenen hölzernen Siebboden versehen sind. Man füllt reichlich und läßt dann die letzten dünnen Auszüge von der vorigen Extraktion zulaufen. Darauf setzen sich die Blätter. Sie werden mit Krücken verteilt, dann füllt man mit neuen angesäuerten Blättern bis zum Rande nach, sodaß die Lauge nur ein wenig über den Blättern steht. Man läßt über Nacht stehen und zieht dann ab, füllt von neuem mit dünner Lauge, später mit Wasser nach, bis der Abzug mit Mayers Reagens nur noch Opalescenz, aber keine Fällung mehr gibt. Das ist in der Regel nach 3 Abzügen erreicht, wenn man bei jedem Abzuge die Blätter gut abtropfen läßt. Die extrahierten Blätter sind wertlos und werden verworfen, sie geraten leicht in Fäulnis, verbreiten dann unangenehmen Geruch und müssen daher bald abgefahren werden. Der erste starke Auszug wird in hölzernen Ausschüttelgefäßen mit so viel Soda versetzt, daß er stark alkalisch reagiert, und sogleich mit einem hydroxylfreien Lösungsmittel, z. B. Toluol, ausgeschüttelt. Die folgenden schwächeren Auszüge werden für die späteren Extraktionen verwendet oder, wenn sie reich genug sind, wie die ersten ausgeschüttelt. Bei diesen Ausschüttelungen treten leicht Emulsionen auf, die sich nur schwer, z. B. durch Zusatz von mehr Soda, trennen lassen. Filtriert man aber den ersten Auszug nach Zusatz von wenig Entfärbungskohle in der Art, wie es in der Getränkeindustrie üblich ist, so bilden sich weit weniger Emulsionen.

Dem Toluol wird das Rohöl (Roh-Cocain) mit etwa 10%iger Schwefelsäure entzogen, so daß man eine ziemlich *konz.* wässerig-schwefelsaure Lösung erhält. Diese Lösung wird gewogen und in ihr der Gehalt an Ekgonin nach einer Methode bestimmt, welche der im folgenden beschriebenen Darstellungsmethode analog ist.

2. Spaltung des Rohöls zu Ekgonin. Man ergänzt dann den Gehalt an freier Schwefelsäure, der gleichfalls analytisch ermittelt wird, mit 50%iger Schwefel-

[1] Stielchen müssen zuerst in der Schlagkreuzmühle mittelfein gepulvert werden; sie werden stets mit Blättern zusammen verarbeitet und erleichtern die Extraktion.

säure so, daß auf ein *Mol.* Cocain ein wenig mehr als ein *Mol.* freie Schwefelsäure kommt, entsprechend den beiden Estergruppen des Cocains. Dann erhitzt man in verbleiter Apparatur mit indirektem Dampf 12—18^h zum Sieden und spaltet so den Methylalkohol ab, der die Carboxylgruppe des Ekgonins verestert, sowie die Benzoesäure und sonstigen aromatischen Säuren, welche die Alkoholgruppe des Ekgonins verestern. Der Methylalkohol und auch ein Teil der aromatischen Säuren entweichen dabei mit den Wasserdämpfen, weshalb die Operation unter einem gut wirkenden Abzuge in einem Raum für sich vorgenommen wird. Die Hauptmenge der aromatischen Säuren scheidet sich aber harzig-krystallinisch ab; bei Java-Coca bestehen sie zu etwa 25% aus Zimtsäure, 25% aus Benzoesäure und 50% aus Truxillsäuren. Nach dem Erkalten werden die Säuren in einer Kupferzentrifuge abgeschleudert. Die zentrifugierte schwefelsaure Lösung wird durch Ausschütteln mit Toluol von noch verbliebenen Verunreinigungen (Harz, organischen Säuren) befreit und dann mit natronfreiem Kaliumcarbonat bis zur schwach alkalischen Reaktion gegen Lackmus versetzt. Hierbei scheiden sich beträchtliche Mengen Kaliumsulfat aus; sie werden abzentrifugiert. Man neutralisiert dann mit Schwefelsäure genau gegen empfindliches Lackmuspapier und konzentriert in kupferner Vakuumapparatur bei einem Vakuum von wenigen Millimetern bis zur Konsistenz eines dünnen Sirups, versetzt dann mit Waschalkohol von früheren Ekgoninherstellungen und läßt auskrystallisieren. Die letzten Anteile Kaliumsulfat scheiden sich dabei ziemlich vollständig ab, Ekgonin bleibt in alkoholischer Lösung. Man zentrifugiert das Kaliumsulfat ab, deckt mit Alkohol und konzentriert in kupferner Apparatur. Beim Erkalten krystallisiert Ekgonin aus, das noch ein wenig Kaliumsulfat enthält; in den Mutterlaugen ist außer freiem Ekgonin stets noch etwas ungespaltenes Roh-Cocain sowie Benzoylekgonin, also nur teilweise gespaltenes Cocain, enthalten. Deshalb wird sie mit Kaliumcarbonat bei Siedetemperatur schwach alkalisch, dann mit Schwefelsäure schwach sauer gegen Lackmus gemacht und durch Ausschütteln mit Toluol von ungespaltenem, noch verestertem Ekgonin befreit. Die Ausschüttelung wandert zurück zum Rohöl (vgl. 1). Die Ekgoninlösung wird dann aufs neue im Vakuum konzentriert und wie oben auf freies Ekgonin verarbeitet.

3. Cocain-Halbsynthese aus Ekgonin. Das Verfahren stammt von LIEBERMANN und GIESEL (*B.* 21, 3196 [1888] sowie *D. R. P.* 47602); man verestert zuerst die Carboxylgruppe des Ekgonins mit Methylalkohol in Gegenwart von Schwefelsäure und dann die Alkoholgruppe mit Benzoesäure (Benzoylchlorid). Es ist weniger gut, die beiden Operationen in umgekehrter Reihenfolge vorzunehmen (*M. L. B., D. R. P.* 76433) oder zu einer einzigen Operation zusammenzuziehen (*Merck, B.* **18**, 2953 [1885]).

Man erhält also in der ersten Stufe Ekgoninmethylester. Er wird aus Alkohol-Äther umkrystallisiert und sorgfältig getrocknet. Die Mutterlaugen enthalten außer Ekgoninmethylester stets unverestertes freies Ekgonin; ihr Trockenrückstand wird daher aufs neue mit Methylalkohol-Schwefelsäure auf Ekgoninmethylester angesetzt.

Der reine Ekgoninmethylester wird mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Kaliumcarbonat zu Cocain benzoyliert; dabei müssen bestimmte Mengenverhältnisse, Temperaturen und Zeiten innegehalten werden (s. auch *D. R. P.* 47713, *Boehringer*). Das Reaktionsgemisch wird mit reichlich Äther versetzt und mit Schwefelsäure schwach angesäuert. Der Äther nimmt Benzoesäure und Benzoesäureanhydrid, beides in sehr reiner Form, auf; sie werden isoliert und auf Benzoylchlorid verarbeitet.

Der wässerigen schwefelsauren Lösung wird das Cocain, nachdem man mit Kaliumcarbonat alkalisch gemacht hat, mit Äther entzogen. Sie enthält dann noch stets Ekgonin und wird auf dieses verarbeitet. Der ätherische Auszug hinterläßt beim Abdestillieren des Äthers die Cocainbase. Sie wird aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, bis sie permanganatbeständig ist; die alkoholischen Mutterlaugen werden im Ekgoninbetrieb benutzt.

Mit alkoholischer Salzsäure wird die Base in salzsaures Cocain übergeführt, aber dabei wird, um Spaltung zu verhüten, saure Reaktion vermieden und schwach alkalische Reaktion innegehalten. Durch Umkrystallisieren aus Äther-Alkohol wird das salzsaure Cocain so in die handelsübliche voluminöse Blättchenform gebracht, daß man es in Alkohol löst und die Lösung schnell mit viel Äther versetzt. Hierbei wird eine Glasapparatur verwendet, damit die Permanganatbeständigkeit nicht verlorengeht. — Die Totalsynthese des Cocains, die aber eine technische Anwendung nicht zuläßt, ist ebenso wie der Konstitutionsbeweis von WILLSTÄTTER in berühmten Arbeiten durchgeführt worden.

Eigenschaften. l-Cocain-Base, $C_{17}H_{21}O_4N$, krystallisiert aus Alkohol in Prismen, *Schmelzp.* 98°, $[\alpha]_D = -15{,}8°$, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol (1:5 bei 25°), Äther, Petroläther, Benzol. Die wässerige Lösung ist alkalisch gegen Lackmus, schmeckt schwach bitter und verursacht ein taubes Gefühl auf der Zunge.

l-Cocain-chlorhydrat, $C_{17}H_{21}O_4N \cdot HCl$, das überwiegend benutzte Salz, krystallisiert aus Alkohol in kurzen Prismen, *Schmelzp.* 200–202° (trocken), $[\alpha]_D - 71{,}95°$ in 2%iger wässeriger Lösung, – 67,5° in wässerigem Alkohol, leicht löslich in Wasser (1 in 0,4 bei 25°) oder Alkohol (1 in 2,6 bei 25°), unlöslich in Äther, Petroläther. Die wichtigste Prüfung, welche die Arzneibücher vorschreiben, ist die mit Permanganat, z. B. nach U. S. Pharmakopöe IX:

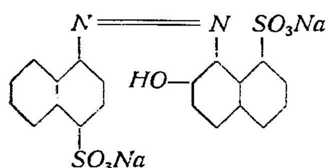
Zu einer Lösung von 0,1 *g* Cocainchlorhydrat in 5 cm^3 Wasser, die 0,3 cm^3 $n/_{10}$-Schwefelsäure enthält, fügt man 0,1 cm^3 Kaliumpermanganatlösung. Es soll eine Violettfärbung entstehen, die bei Ausschluß von Staub mindestens 30′ bestehen bleibt.

Diese Probe verrät Cinnamoyl- und Truxilloyl-cocaine, die als Ester ungesättigter Säuren gegen Permanganat unbeständig sind.

Anwendung. Cocain ist ein hervorragendes Lokalanaestheticum sowie ein Mydriaticum, aber auch ein schweres Rauschgift. Seine Anwendung in der Medizin ist durch weniger giftige synthetische Lokalanaesthetica zurückgedrängt worden, seine Anwendung als Rauschgift wird unter den Auspizien des Völkerbundes mit dem Erfolge bekämpft, daß Handel und Verbrauch illegale Wege suchen. Infolgedessen ist es nicht möglich, den Jahresverbrauch einigermaßen genau anzugeben; er dürfte vielleicht 20000 *kg* erreichen. – Der legale Preis für Cocain. hydrochlor. wechselt stark; man kann etwa 300.– M. für 1 *kg* als Größenordnung annehmen.

Literatur: HENRY, Plant Alkaloids. London 1924. – SCHWYZER, Fabrikation der Alkaloide. Berlin 1927. *Herm. Emae.*

Cocain s. Alkaloidgewinnung (Bd. I, 217) und Cocaalkaloide (Bd. **III**, 450).



Coccin 2 B (*I. G.*), 1882 von Frank erfunden, ist ein saurer Azofarbstoff aus Naphthionsäure und β-Naphtholsulfosäure B. *D. R. P.* 20402 (*Friedländer* **1**, 373). Scharlachrotes Pulver, färbt ein billiges, ziemlich lichtechtes Rot auf Wolle und Seide. *Ristenpart.*

Cochenille s. Farbstoffe, tierische.

Cochenilleersatz B, 3 B, I (*Ciba*) sind Pasten für den Wolldruck und geben licht- und waschechte Scharlach. *Ristenpart.*

Cochenillerot A (*I. G.*) entspricht Brillantponceau 4 R (Bd. **II**, 665).

Cochenillescharlach PS (*I. G.*) ist gleich Brillantcochenille 2 R (Bd. **II**, 661). *Ristenpart.*

Cocosöl s. Fette und Öle.

Codein s. unter Opiumalkaloide.

Codeonal (*Knoll*) ist ein Gemisch aus 88,24 Tl. diäthylbarbitursaurem Natrium und 11,76 Tl. diäthylbarbitursaurem Kodein.

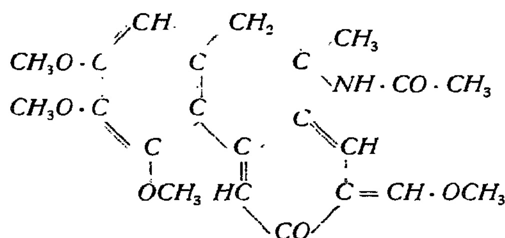
Nach *D. R. P.* 239 313 dargestellt durch Vereinigung molekularer Mengen der Komponenten direkt oder in Gegenwart geeigneter Lösungsmittel, bildet Krystalle vom *Schmelzp.* 85°, löslich in etwa 30 Tl. Wasser, leicht in Alkohol und in Äther.

Die im Codeonal vorliegende Kombination von Kodein und Veronal erzielt die hypnotische Wirkung der Komponenten bereits in geringeren Dosen als bei Verwendung von Veronal allein; im allgemeinen entsprechen 0,6 *g* Codeonal 1 *g* Veronal. Tabletten zu je 0,17 *g*. *Zernik.*

Coffein s. Purinabkömmlinge.

Coffetylin (*Heyden*), Tabletten zu je 0,05 *g* Coffein und 0,45 *g* Acetylsalicylsäure. *Dohrn.*

Colchicin, $C_{22}H_{25}O_6N$, ist das Alkaloid der Herbstzeitlose Colchicum autumnale. Es kommt auch in anderen Colchicum- sowie in Merendera-Arten und in Gloriosa superba vor (TUTIN, *Arch. Sciences physiques nat., Genève* [IV], **12**, 227 [1901]; CLEWER, GREEN und TUTIN, *Journ. chem. Soc. London* **107**, 835 [1915]). Colchicin ist besonders von ZEISEL (Monatsh. **4**, 162 [1883]; **7**, 557 [1886]; **9**, 1, 865 [1888]; **34**, 1181, 1327, 1339 [1913]) sowie neuerdings von WINDAUS (Sitzungsber. Heidelb. Akad. Wiss. **1910**, 1; **1911**, 1; **1914**, 18; WINDAUS und SCHIELE, Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1923**, 17) untersucht worden; WINDAUS erteilt nebenstehende Konstitutionsformel dem Methyläther der Enolform des Colchiceins, d. i. also ein Aminophenanthrenderivat.



Darstellung. Die Knollen der Herbstzeitlose enthalten etwa 0,35, die Samen 0,45% Colchicin. GRIER (Pharmaz. Journ. **1923**, 1339) besprach kritisch die Bestimmungsmethoden. Als Ausgangsmaterial dienen die Samen, da sie nicht nur gehaltreicher, sondern auch leichter einzusammeln und zu verarbeiten sind als die Knollen.

Die Samen werden gemahlen und mit Alkohol extrahiert; der alkoholische Extrakt wird unter Rückgewinnung des Alkohols konzentriert und dann mit kaltem Wasser verdünnt, wobei sich Harz und Öl abscheiden. Der filtrierten wässerigen Lösung entzieht Chloroform beim Schütteln das Colchicin. Der Abdampfrückstand des Chloroforms wird von neuem mit Wasser aufgenommen, filtriert und mit Chloroform extrahiert; es gelingt so, das Chloroform-Additionsprodukt des Colchicins rein zu isolieren. Colchicin kann daraus durch einen Dampfstrom (TUTIN) oder durch Wasser (*Merck*) rein erhalten werden.

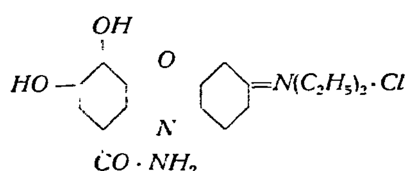
Eigenschaften. Colchicin ist meist als trockener gelblicher Lack im Handel, *Schmelzp.* 143—147° (trocken); jedoch kann es aus Essigäther in kleinen gelben Nadeln krystallisiert werden. *Schmelzp.* 155—157°, $[\alpha]_D^{16,5} = -120{,}6^0$ in Chloroform. Löslich in kaltem, weniger (12% bei 82°) in warmem Wasser und absolutem Alkohol. Mit 2 *Mol.* Chloroform gibt es eine krystallisierte Verbindung, mit Aurichlorid ein Chloraurat, $C_{22}H_{25}O_6N \cdot HAuCl_4$, *Schmelzp.* 209°. In Schwefelsäure löst sich Colchicin mit gelber Farbe, die auf Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure in Grün, Violett und schließlich Rot übergeht. Eine Lösung von Colchicin in Salzsäure wird mit Ferrichlorid grün, worauf FABINYI (*Journ. Chem. Soc. London* **1912**, **II**, 503; vgl. DAVIES und GRIER, Year Book of Pharmacy, **1922**, 436) eine colorimetrische Bestimmungsmethode gegründet hat.

Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet Colchicin Methylalkohol ab und geht in den Aldehyd Colchicein, $C_{21}H_{23}O_6N \cdot {}^1/_2H_2O$, über. *Schmelzp.* 172°, löslich in Alkohol oder Chloroform, weniger löslich in Wasser, linksdrehend; durch Methylierung mit Jodmethyl und Natriummethylat kann Colchicein in Colchicin zurückverwandelt werden.

Anwendung. Colchicin wird, meist als Salicylat, in der Medizin gegen Gicht und Rheumatismus angewendet; die tödliche Dosis ist etwa 0,0012 *g* je 1 *kg* Körpergewicht. Der Bedarf an Colchicin ist gering; nicht nur sind die Dosen klein, sondern die Anwendung ist nicht häufig, wenn auch in den angelsächsischen Ländern verbreiteter als in den germanischen und romanischen.

Literatur: HENRY, Plant Alkaloids. London 1924, 388. *Herm. Emde.*

Cölestinblau B, Pulver (*I. G.*), 1893 von BIERER erfunden, ist ein beizenziehender Oxazinfarbstoff und entsteht durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodiäthylanilin auf Gallamid. *D. R. P.* 76937 (*Friedländer* 4, 485). Grünschwarzes Pulver, in wenig Wasser rotviolett, in viel Wasser und Alkohol blau löslich, färbt Wolle auf Chromsud ziemlich licht-, walk-, säure- und alkaliecht blauviolett, lebhafter als Gallaminblau; dient auch im Wolldruck.



Ristenpart.

Collargol (*Heyden*) enthält 75% kolloidales Silber und 25% aufgeschlossenes Eiweiß. Gegen Infektionskrankheiten, Pneumonie, Gonorrhöe. Intravenös und in 1%iger Lösung als Klysma oder in Salben. *Dohrn.*

Collodium s. unter Kollodiumwolle.

Columbiafarbstoffe s. Kolumbia.

Colzaöl (Kohlsaatöl) s. Fette und Öle.

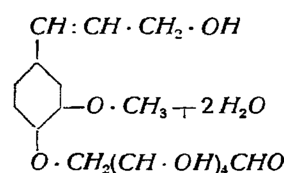
Combustin (CHEM. FABRIK WINTER, Fährbrücke i. Sa.) ist eine Salbe aus Stärke (24%), Wismutverbindung (2%), Zinkoxyd 19%, Alaun (0,3%), Borsäure und Perubalsam. Anwendung als Heilsalbe gegen Hautausschläge u. s. w. *Dohrn.*

Compral (*I. G.*) Additionsverbindung aus 1 *Mol.* Pyramidon und 1 *Mol.* Voluntal (Urethan des Trichloräthylalkohols), hergestellt nach *D. R. P.* 442 719 durch Erwärmen von Lösungen der Komponenten. Weißes, wasserunlösliches Pulver, Analgeticum. Tabletten zu 0,5 *g.* *Dohrn.*

Conephrin (Dr. THILO & Co., Mainz) enthält Cocain und Paranephrin, in physiologischer Kochsalzlösung gelöst. Anaestheticum für zahnärztliche Zwecke. *Zernik.*

Congo-Farbstoffe s. Kongo.

Coniferin, Laricin, Abietin, krystallisiert in atlasglänzenden Nadeln vom *Schmelzp.* 185°, die bei 100° ihr Krystallwasser völlig verlieren und in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter und gar nicht in Äther löslich sind. Die wässerige Lösung schmeckt schwach bitter und ist linksdrehend. Sie wird durch Bleiessig nicht gefällt. Coniferin wird durch *konz.* Schwefelsäure dunkelviolett gefärbt und dann mit roter Farbe gelöst; mit Phenol und *konz.* Salzsäure befeuchtet, nimmt es in kurzer Zeit, im Sonnenlicht fast augenblicklich, eine blaue Färbung an (F. TIEMANN, *B.* 18, 1599 [1885]). Es ist ein Glucosid, das beim Kochen mit verdünnten Säuren Traubenzucker abspaltet und bei der Einwirkung von Emulsin neben diesem Zucker Coniferylalkohol bildet. Bei der Reduktion liefert Coniferin Eugenol und Glucovanillinalkohol (F. TIEMANN und HAARMANN, *B.* 7, 611 [1874]), bei der Oxydation je nach den Versuchsbedingungen Glucovanillin, Glucovanillinsäure und Vanillin. Letzteres wurde eine Zeitlang technisch aus Coniferin dargestellt.



Die Verbindung findet sich im Cambialsaft sämtlicher Coniferen, im Spargel, in der Schwarzwurzel, in der Zuckerrübe und in jeder Holzsubstanz. HARTING (Jahrbuch f. Förster 1, 263 [1861]) entdeckte sie, KUBEL (*Journ. prakt. Chem.* 97, 243 [1866]) gab ihr den Namen, und F. TIEMANN und W. HAARMANN (*B.* 7, 608 [1874]) erforschten ihre Konstitution.

Zur Darstellung sammelt man im Frühjahr den Cambialsaft frisch gefällter Stämme von Nadelhölzern, befreit ihn durch Aufkochen und Filtrieren von gelöstem Eiweiß und dampft ihn auf etwa $^1/_5$ seines Volumens ein. Die ausgeschiedenen Krystalle werden durch Umkrystallisieren unter Verwendung von Tierkohle gereinigt. Auch durch Zusatz von Bleiacetat und Ammoniak können Verunreinigungen aus Coniferinlösungen ausgefällt werden. Aus dem Filtrat entfernt man überschüssiges Blei durch Einleiten von Kohlensäure u. s. w. *G. Cohn.*

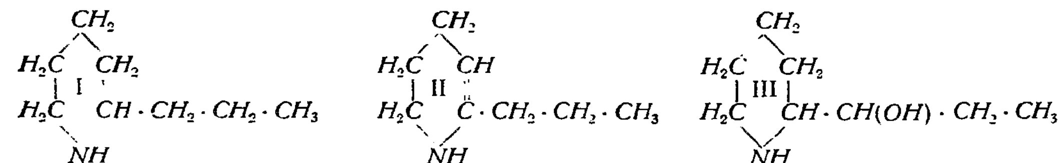
Coniin, $C_8H_{17}N$, ist das Hauptalkaloid des Schierlings, Conium maculatum, von dem die Blätter und besonders die unreifen Früchte medizinisch benutzt werden. Sie enthalten folgende 5 Alkaloide: Coniin, $C_8H_{17}N$ (d- und l-Form); *N*-Methyl-coniin, $C_8H_{16}N \cdot CH_3$ (d- und l-Form); γ-Conicein, $C_8H_{15}N$; Conhydrin, $C_8H_{17}ON$; Pseudoconhydrin, $C_8H_{17}ON$.

Nach FARR und WRIGHT (*Pharmaz. Journ.* III, **18**, 13, 511 [1887/88]; III, **21**, 857, 936 [1891]) enthalten beim Schierling: Stamm 0,01—0,06, Blüten 0,086—0,236, unreife Früchte 0,725—0,975% Gesamtalkaloide. Unreife Früchte, die allein als Ausgangsmaterial für Coniin in Frage kommen, sind am gehaltreichsten, wenn sie zu $^3/_4$ ausgewachsen sind.

Darstellung. Coniin ist eines der wenigen sauerstofffreien und mit Wasserdampf flüchtigen Alkaloide, worauf folgende Darstellungsmethode basiert: Gequetschte Schierlingsfrüchte läßt man mit verdünnter Sodalösung stehen und treibt dann die flüchtigen Basen mit Wasserdampf ab. Das Destillat, das ammoniakhaltig ist, wird mit Salzsäure gegen Lackmus neutralisiert, zur Trockne gedampft und der Rückstand mit wasserfreiem Alkohol aufgenommen. Dabei bleibt das Chlorammon im wesentlichen ungelöst. Man destilliert den Alkohol ab, löst den Rückstand in Wasser, macht mit Soda alkalisch und schüttelt mit Äther aus. Dabei bleibt die geringe Menge Ammoniak, die der absolute Alkohol in Form von Chlorammon aufgenommen hatte, im Wasser gelöst, und nur die Alkaloide gehen in den Äther über. Man trocknet die ätherische Lösung über Pottasche und destilliert den Äther bei niedriger Temperatur ab. Das Alkaloidgemisch hinterbleibt als öliger Rückstand. Man destilliert fraktioniert im Wasserstoffstrom bis 190°. Dabei bleibt Conhydrin zurück, und Coniin und γ-Conicein gehen in den ersten Fraktionen über. Man verwandelt sie in die Chlorhydrate und zieht das des γ-Coniceins mit Aceton aus. Das in Aceton schwer lösliche Chlorhydrat des Coniins wird über die freie Base in das d-Bitartrat verwandelt, indem man 135,5 Tl. Base in 160 Tl. d-Weinsäure und 450 *g* Wasser warm löst und in der Kälte krystallisieren läßt. Häufig muß man impfen, um die Krystallisation einzuleiten.

Eigenschaften. Reines Coniin ist eine farblose, stark alkalische Flüssigkeit von eigenartigem durchdringenden Geruch und brennendem Geschmack. *Kp* 166—167°, E_p —2°, D^0 0,8626, D^{19} 0,8438, n_D 1,4505, $[\alpha]_D^{19°}$ + 15,7°, wenig löslich (1 : 90) in kaltem Wasser, noch weniger in heißem, mischbar mit Alkohol, heiß löslich in Äther, weniger in Chloroform. Chlorhydrat, $C_8H_{17}N \cdot HCl$, große Rhomben aus Wasser, *Schmelzp.* 220°; Bromhydrat, $C_8H_{17}N \cdot HBr$, Nadeln, *Schmelzp.* 211°; d-Bitartrat, $C_8H_{17}N \cdot C_4H_6O_2 \cdot 2\,H_2O$, große Rhomben, *Schmelzp.* 54°.

Konstitution. Coniin ist d-α-Propylpiperidin (I), Conicein hat eine Doppelbindung im Piperidinring (II), Conhydrin (III) hat eine Hydroxylgruppe in der Seitenkette.



Die Konstitution des Coniins wurde im wesentlichen durch A. W. HOFMANN (*B.* **14**, 705 [1881]) ermittelt, die Synthese 1886 von LADENBURG (*B.* **19**, 439, 2582 [1886]) als erste Alkaloidsynthese überhaupt durchgeführt.

Anwendung. Coniin ist ein starkes Nervengift. Es lähmt zuerst die Endplatten der motorischen Nerven, dann das Rückenmark. Es wird zuweilen bei Krampfzuständen äußerlich erreichbarer Muskeln (After) angewendet, jedoch ist der Verbrauch sehr gering.

Literatur: HENRY, Plant Alkaloids. London 1924, 29. *Herm. Emde.*

Cops (oder Kötzer) heißt der Garnkörper, welcher beim Aufwickeln des Fadens auf die Spule in der Spinnerei entsteht. Die von den Spulen abgenommenen Kötzer sind die Form, in welcher meist das Garn aus der Spinnerei zur Weiterverarbeitung abgegeben wird. *Spitzer.*

Coramin (*Ciba*), Pyridin-β-carbonsäurediäthylamid, ist ein gelbliches, dickflüssiges, geruchloses Öl, leicht löslich in Wasser, vom *Kp* 180° bei 12 *mm*. Hergestellt von HARTMANN und SEIBERTH (*D. R. P.* 351 085) durch Behandlung der Halogenide, Anhydride und Ester der Pyridin-β-carbonsäure mit sekundären aliphatischen Aminen. Besitzt ausgesprochene Campherwirkung und wird per os, subcutan und intramuskulär sowie intravenös gegeben. Eingeführt auf Grund der pharmakologischen Prüfung von FAUST und UHLMANN. *Dohrn.*

$(C_2H_5)_2N \cdot CO-$ N

Cordit s. Rauchloses Pulver im Artikel Explosivstoffe.

Corioflavin A, G, GG, R, 458, 1907 (*I. G.*), sind basische Acridinfarbstoffe für die Lederfärberei, mitunter als Ätzgelb und Ätzorange im Kattundruck verwendet. *Ristenpart.*

Coriophosphin BG, OX, T (*I. G.*) haben ähnliche Eigenschaften wie die vorigen (*B.* **38**, 3778). *D. R. P.* 128 754, 133 709 (*Friedländer* **6**, 467, 478). *Ristenpart.*

Corubin s. Korund, künstlicher.

Cörulein S (*I. G.*, *Durand*), 1871 von BAEYER erfunden, ist ein beizenziehender Pyroninfarbstoff und entsteht durch Erhitzen von Gallein mit *konz.* Schwefelsäure auf 200°. In Wasser unlöslich, geht es mit 1 *Mol.* Natriumbisulfit eine wasser- und alkohollösliche Doppelverbindung ein („S"-Marken). Diese Doppelverbindung zersetzt sich beim Erwärmen im Farbbad wieder unter Abscheidung des unlöslichen Farbstoffs (*B.* **4**, 556). Schwarze Pasten oder Pulver, die auf Chrombeize ein Olivegrün von ausgezeichneten Echtheiten auf Baumwolle, Wolle und Seide erzeugen. Die S-Marken dienen besonders im Kattundruck mit Chromacetat. Die ausgezeichneten Echtheiten der Cöruleine beruhen auf der Gegenwart des Anthrachinonkomplexes. Das Cörulein läßt sich auch aus der Küpe färben. *D. R. P.* 252 576; doch muß im Interesse der Echtheit nachgechromt werden. *Ristenpart.*

OH OH
HO *O* *=O*
C
CO

Corvult (CREWEL & Co., Köln), Tabletten mit 0,05 Fol. Digitalis titr. nach WINCKEL, die durch Ausschaltung der Enzyme aus den Blättern nicht mehr belästigend auf den Magen wirken sollen. Anwendung an Stelle von Digitalis. *Dohrn.*

Corydalon (GOEDECKE & Co., Charlottenburg), Tabletten aus Phenacetin 0,3 *g*, Belladonnaextrakt 0,01 *g*, Coffein-Natriumbenzoat 0,2 *g*. Anwendung bei Herzneurosen u. s. w.; schmerzstillend, krampflösend. *Dohrn.*

Coryfin (*I. G.*), Äthylglykolsäurementholester, $C_{10}H_{19}O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5$, gewonnen nach *D. R. P.* 191 547 durch Einwirkung von Äthoxyacetylchlorid auf Menthol, aromatisch riechende, ölige Flüssigkeit vom Kp_{20} 155°, schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln. Coryfin wird auf der Haut bzw. auf den Schleimhäuten in seine Komponenten gespalten. Bei Kopfschmerz, Schnupfen, Rachenkatarrh, auch in Form der Coryfin-Bonbons mit je 0,02 *g* Coryfin. *Zernik.*

Cotarnin (Kotarnin) s. Opiumalkaloide.

Cotonerol A extra und AV extra (*I. G.*), 1924, schwarze substantive Baumwollfarbstoffe; mit Formaldehyd nachbehandelt, werden die Färbungen wasch- und walkecht; für Nähgarne und Wirkwaren, für Apparatefärberei geeignet; mit Rongalit C weiß ätzbar. Weitere Marken sind G extra und GG extra. *Ristenpart.*

Cottonöl (Baumwollsamenöl) s. Fette und Öle.

Cottonrot 301 S (*I. G.*) ist gleich Baumwollrot B (vgl. Bd. **II**, 159). *Ristenpart.*

Coulomb = Ampere-Sekunde ist die Einheit der Elektrizitätsmenge. Diese Einheit ist durch die Bestimmung, daß 1 Coulomb 1,118 *mg* Silber abscheidet, gesetzlich festgelegt. Weil Silber das Atomgewicht 107,88 besitzt und einwertig ist, so sind, um 1 Grammäquivalent Silber abzuscheiden, 107,88:0,001118 = 96500 Coulomb erforderlich. Gemäß dem FARADAYschen Gesetz wird durch die gleiche Elektrizitätsmenge auch von allen anderen Elektrolyten 1 Grammäquivalent freigemacht oder in andere Verbindungen übergeführt; man pflegt diese Grundzahl der Elektrochemie, 96500 Coulomb, FARADAY zu Ehren kurz mit dem Buchstaben F zu bezeichnen. *K. Arndt.*

Coulometer, auch Voltameter genannt, ist ein Apparat zur Messung der Strommenge, die durch ein mit ihm in Serie geschaltetes System hindurch geflossen ist. Die Messung fußt auf dem FARADAYschen Gesetz, s. Strommessung. *Danneel.*

C_p und **C_v** benutzt man international zur Bezeichnung der spezifischen Wärme bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen. Näheres s. Gasgesetze. *Danneel.*

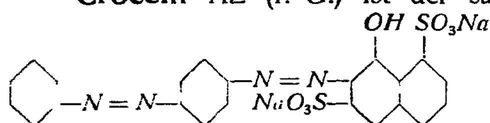
Cremor tartari ist das saure Kaliumsalz der Weinsäure (s. d.).

Creolin (W. PEARSON, Hamburg) ist eine Lösung von schwerem Steinkohlenteeröl, das hauptsächlich Kohlenwasserstoffe und verhältnismäßig nur wenig Kresole enthält, in Harzseife. Dunkelbraune Flüssigkeit von teerartigem Geruch, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, nur zu etwa 2,5% löslich in Wasser; auf Zusatz von mehr Wasser entsteht eine graugelbe Emulsion. Anwendung als Desinfektionsmittel, auch innerlich als Darmdesinfiziens in Kapseln zu 0,3 *g* empfohlen. *Zernik.*

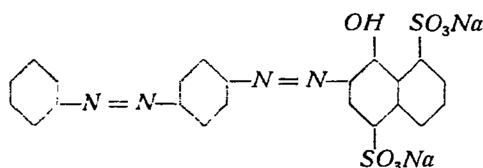
Creosotal (*Heyden, I. G.*), Kreosotcarbonat, wird dargestellt nach *D. R. P.* 58129 bzw. 60716 durch Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf eine alkalische Kreosotlösung. Gemenge der Carbonate der verschiedenen im Kreosot enthaltenen Phenole, aus dem sich hie und da krystallisiertes Guajacolcarbonat abscheidet. Gelbliches Öl, bei gewöhnlicher Temperatur zähe, in der Wärme dünnflüssig; unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und in fetten Ölen. Kreosotgehalt 90%. Anwendung als reizloser Kreosotersatz; Dosis 2–5 *g* bis 4mal täglich. *Zernik.*

Cristolax (Dr. A. WANDER, G. M. B. H., Osthofen) ist ein Abführmittel aus Malzextrakt und reinem Paraffin. *Dohrn.*

Crocein AZ (*I. G.*) ist der saure Azofarbstoff aus Aminoazobenzol und α-Naphtholdisulfosäure RG. Braunes Pulver. Die Färbung auf Wolle ergibt ein Rot von guter Licht- und Walkechtheit.

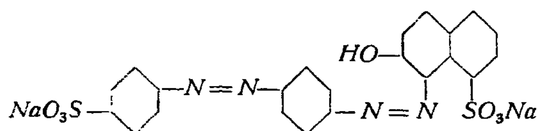


Crocein B (*Schöllkopf*), 1884 von MENSCHING erfunden, ist der saure Azofarbstoff aus Aminoazobenzol und α-Naphtholdisulfosäure Sch. *D. R. P.* 40571 (*Friedländer* 1, 393). Braunrotes Pulver, färbt Wolle fuchsinrot. Die Marke 3 B ist der entsprechende Azofarbstoff aus Aminoazotoluol von ganz ähnlichen Eigenschaften. *Ristenpart.*



Croceinorange G (*I. G.*) ist gleich Brillantorange G (vgl. Bd. II, 664). *Ristenpart.*

Croceinscharlach 3 B (*I. G.*), 1881 von FRANK erfunden, ist der saure Azofarbstoff aus Aminoazobenzolsulfosäure und 2-Naphthol-8-sulfosäure. *D. R. P.* 18027 (*Friedländer* 1, 364). Rotbraunes Pulver, färbt ein ziemlich licht- und säureechtes Rot auf Wolle. Die Marke B ist eine Mischung von 3 B mit Orange 5 B.



Croceinscharlach 3 BX (*I. G.*) ist gleich Coccin 2 B (*I. G.*). *Ristenpart.*

Crotonaldehyd, Buten-(2)-al-(1), $CH_3 \cdot CH{:}CH \cdot CHO$, ist eine höchst stechend riechende, mit Wasserdampf leicht flüchtige Flüssigkeit. E_p −76,5°; *Kp* 102−102,5°; $D^{20,5}_4$ 0,8477. In Wasser ziemlich leicht löslich. Gibt bei der Oxydation mit Luft u. s. w. die gewöhnliche Crotonsäure (A. KEKULÉ, *A.* **162**, 97 [1872]; CHARON, *Ann. Chim.* [7] **17**, 212 [1899]; ELEKTRIZITÄTSWERKE LONZA, Gampel, *E. P.* 165 728 [1921]), bei der Reduktion mit Eisen und Essigsäure Butyraldehyd, Butylalkohol und Crotonylalkohol; addiert leicht 2 Atome Chlor oder Brom. Crotonaldehyd wirkt antiseptisch, aber wesentlich schwächer als Acrolein (A. BERTHELOT und G. AMOUREUX, *Bull. Soc. chim. Biol.* **8**, 209 [1927]).

Crotonaldehyd bildet sich aus Acetaldehyd bei der Kondensation zweier Moleküle durch Einwirkung von Kaliumformiat, Natriumacetat, Zinkchlorid, Salzsäure, Aluminiumäthylat u. s. w. Aldol (Bd. **I**, 194), das erste Kondensationsprodukt des Acetaldehyds, zerfällt bei der Destillation zum größten Teil in Crotonaldehyd und Wasser (WURTZ, *Compt. rend. Acad. Sciences,* **87**, 45 [1878]), ebenso beim Erhitzen mit Wasser unter Druck auf 100° (MC LEOD, *Amer. Chem. Journ.* **37**, 31 [1907]). Die Zersetzung des Aldols durch Destillation wird meist zur Darstellung von Crotonaldehyd benutzt (ORNDORF und NEWBURY, *Monatsh. Chem.* **13**, 517 [1892]; SEYEWETZ, *Bull. Soc. chim. France* [3] **33**, 1312 [1905]; GRIGNARD und REIF, ebenda [4] **1**, 114 [1907]; CHARON, *Ann. Chim.* [7] **17**, 204 [1899]). Die Ausbeute wird durch Zusatz von etwas Jod wesentlich erhöht (H. HIBBERT, *Journ. Amer. chem. Soc.* **37**, 1748 [1915]).

Bei der Darstellung im großen destilliert man Aldol unter gewöhnlichem Druck, wobei in guter Ausbeute Crotonaldehyd übergeht (GRIGNARD und REIF, s. o.). Nach einem anderen Verfahren erhitzt man das Aldol unter etwas vermindertem Druck auf eine 165° nicht wesentlich übersteigende Temperatur. Das Aldol muß in einer indifferenten Gasatmosphäre (Stickstoff, Acetylen) hergestellt und gelagert sein und muß auch unter möglichstem Luftabschluß in den Kessel übergeführt werden. Während des Erhitzens leitet man Dampf oder Stickstoff in das Reaktionsgefäß, um den gebildeten Crotonaldehyd vor weiterer Zersetzung zu bewahren (CARBIDE AND CARBON CHEMICALS CORP., New York, *E. P.* 24252 [1925]; *F. P.* 595 962 [1925]; vgl. ELEKTRIZITÄTSWERK LONZA und E. LÜSCHER, *Schw. P.* 122 589 [1926]). Die Zersetzung des Aldols kann auch durch verdünnte Säuren bewirkt werden. Man läßt das Aldol z. B. in siedende, höchstens 5%ige Schwefelsäure oder Phosphorsäure eintropfen. Auch hier ist Sorge zu tragen, daß der Aldehyd möglichst schnell aus dem Reaktionsgefäß entfernt wird. Das Kondenswasser wird kontinuierlich in letzteres zurückgeführt. Die Ausbeute kann dann 90% der Theorie erreichen (CARBIDE AND CARBON CHEMICALS CORP., *A. P.* 1 587 661).

Andere Verfahren gehen direkt vom Acetaldehyd aus. So leitet *Consortium* (*D. R. P.* 349 915; *Schw. P.* 91869 [1921]) Aldehyddampf über Katalysatoren aus Holzkohle mit einem Überzug aus Titanoxyd oder über Formlinge aus Aluminiumoxyd unterhalb 300° mit einer Geschwindigkeit, daß nur ein Teil des Acetaldehyds zu Crotonaldehyd kondensiert wird. Der beim Fraktionieren zurückgewonnene Acetaldehyd geht erneut in das Reaktionsgefäß. ELEKTRIZITÄTSWERK LONZA und TH. ODINGA, (*Schw. P.* 87758 [1920]) benutzen als Katalysator in ihrem sehr ähnlichen Verfahren entwässerte Alaune (Natriumalaun) und halten die Temperatur auf 200°. Die ELEKTROCHEMISCHEN WERKE G. M. B. H., H. BOSSHARD, H. RÖHLER und D. STRAUSS (*D. R. P.* 400 310) erhitzen Acetaldehyd mit Tonerdehydrat längere Zeit auf 100° im Druckgefäß (sicher kein zweckmäßiges Verfahren!).

Verwendung. Crotonaldehyd dient als Denaturierungsmittel für Motorsprit. Für andere Verwendungszwecke ist der Geruch störend. Kunstharze entstehen entweder durch Selbstkondensation des Aldehyds (s. z. B. *Consortium, E. P.* 182 459 [1922]; 187 619 [1922]; *Schw. P.* 97061, 97062 [1921]) oder durch Kondensation mit Phenolen (*M. L. B., D. R. P.* 364 041, 364 043, 388 792, 388 793, 388 794, 388 795,

406153) oder aromatischen Aminen (Anilin u. s. w.; *I. G.*, *D. R. P.* 451734; *E. P.* 270433 [1926]; *F. P.* 612758) u. s. w. (s. auch *Consortium*, *D. R. P.* 434318).

Ferner verwendet man Crotonaldehyd zur Fabrikation von Butyraldehyd (s. Bd. **II**, 718) und Butylalkohol (s. Bd. **II**, 710). Eine ganze Anzahl von Patenten befaßt sich mit der technischen Reduktion des Crotonaldehyds. So liefert die Hydrierung mit Wasserstoff und einem geeigneten Nickelkatalysator bei 20–50° Butyraldehyd, bei 100° Butylalkohol (*I. G.*, *F. P.* 621434; *E. P.* 255884 [1926]; s. auch *Consortium*, *E. P.* 271103 [1927]; N. GRÜNSTEIN, *Schw. P.* 91557 [1819]; *E. P.* 147118 [1920]; *E. P.* 518240 [1920]). Kupfer als Katalysator wird von der *BASF* in ihren *D. R. P.* 407837, 416906 verwendet.

Gerbstoffe gewinnen die CHEMISCHEN FABRIKEN, AKT.-GES., Frankfurt a. M., aus Crotonaldehyd mit technischen Rohphenolen und Natriumbisulfit (*D. R. P.* 392461). Cyclische Acetale erhält die *I. G.* (*D. R. P.* 434989) durch Kondensation von Crotonaldehyd mit 1,3-Butylenglykol (Äthylenglykol u. s. w.). A. TSCHITSCHIBABIN verwandelt ein Gemenge von Crotonaldehyd und NH_3 durch Leiten über Oxyde wie Al_2O_3 bei 300–400° in 3-Äthyl-4-methylpyridin. *G. Cohn.*

Crotonöl, Oleum tiglii, Granatillöl, zu den fetten Ölen gehörend, wird aus den Samen von Croton tiglium L. durch Pressung oder Extraktion mit Schwefelkohlenstoff, Äther u. s. w. gewonnen. Die Ausbeute beträgt bis zu 30% der Samenkerne. Das Öl ist dickflüssig, gelbbraun gefärbt, durchsichtig, rötet blaues Lackmuspapier und löst sich in absolutem Alkohol. D^{15} 0,940–0,960; Erstarrungspunkt etwa –16° bis +7°. Crotonöl steht den trocknenden Ölen näher als den nichttrocknenden. Es ist ein Gemisch der Glyceride der Ameisen-, Essig-, Isobutter-, Isovalerian-, Önanth-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearinsäure, ferner Tiglinsäure und Ölsäure (TH. SCHLIPPE, *A.* **105**, 9 [1858]; E. SCHMIDT und J. BERENDES, *A.* **191**, 94 [1878]; C. PAAL und K. ROTH, *B.* **42**, 1544 [1909]). Es enthält ferner freie Fettsäuren und 10% eines Harzes (Crotonharz, $C_{36}H_{54}O_9$?), das der Träger der pharmakologischen Wirkung ist. Es ist von R. BÖHM in reinem Zustande hergestellt und genauer untersucht worden, ohne daß aber abschließende Ergebnisse über seine Konstitution gewonnen wurden (Archiv f. experim. Pathologie und Pharmakologie **79**, 138 [1915]; *Arch. Pharmaz.* **253**, 574 [1916]). Das Crotonöl hat eine stark hautreizende und giftige Wirkung. Es erzeugt auf der Haut Brennen, Rötung und schließlich einen pustulösen Ausschlag. Innerlich wirkt es in Gaben von 1/4 bis 1 Tropfen drastisch abführend, u. zw. ungemein schnell (motorische Wirkung auf den Dünndarm). Es darf deshalb nur auf ärztliche Verordnung hin abgegeben werden.

Durch Reduktion mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium läßt sich Crotonöl in einen harten Talg überführen, der die physiologische Wirkung des Öles völlig eingebüßt hat (PAAL und ROTH, l. c.). Auch das reine Crotonharz wird durch Hydrierung unwirksam (BÖHM). Über eine Verbindung von Crotonöl mit Apocholsäure (*Schmelzp.* 188–190°) s. *Riedel* und FR. BOEDECKER, *D. R. P.* 394796. Über Toxalbumine aus Crotonsamen s. M. ELFSTRAND, *Chem. Ztrlbl.* **1897**, I, 936. *G. Cohn.*

Crurin (*I. G.*), Chinolin-Wismutrhodanat, $C_9H_7N \cdot HSCN \cdot Bi(SCN)_3$, wird nach *D. R. P.* 86148 dargestellt, indem man 48,5 Tl. krystallisiertes Wismutnitrat mit 30 Tl. Rhodankalium verreibt und vorsichtig so viel Wasser zusetzt, daß eine rotgelbe klare Lösung entsteht. Letztere wird unter Umrühren in eine kalt bereitete Lösung von 38 Tl. Chinolinrhodanid in etwa 1000 Tl. Wasser gegossen. Der Niederschlag wird filtriert und nach dem Auswaschen getrocknet. Rotgelbes Pulver von schwach chinolinartigem Geruch, unlöslich in Alkohol und in Äther, löslich in Aceton; in Wasser nur unter Zersetzung teilweise löslich. Empfohlen hauptsächlich als Streupulver. Da das reine Crurin (Crurin purum des Handels) reizt, wird es zweckmäßig in Form des Crurinstreupulvers (mit 50% Stärke verdünnt) angewendet. *Zernik.*

Cudbear s. Farbstoffe, pflanzliche.

Cuivre poli ist ein hellgelb gebeizter Messingguß aus etwa 60% *Cu* und 40% *Zn* (s. Messing). *E. H. Schulz.*

Cumarin s. Riechstoffe.

CH CH O

Cumaron wurde zuerst von R. FITTIG und G. EBERT (*A.* **216**, 168 [1882]) durch Glühen von Cumarilsäure mit Kalk erhalten, dann von G. KRAEMER und A. SPILKER (*B.* **23**, 78 [1890]) im Steinkohlenteer entdeckt. Es kommt auch im Schieferöl vor.

Es ist eine farblose, bei 172° siedende Flüssigkeit; D_{15}^{15} 1,096. Sie erstarrt noch nicht bei −18°, ist mit Wasser- und Ätherdampf leicht flüchtig und unlöslich in Wasser und Alkalien. Cumaron bildet ein Pikrat vom *Schmelzp.* 102—103° und addiert auch Trinitrobenzol. Es ist gegen Natriumamalgam, alkoholische Kalilauge und Ammoniak bei hoher Temperatur beständig. Die Doppelbindung seines 5-Ringes verrät sich dadurch, daß es leicht 2 Atome Brom addiert, ein Nitrosit (*Schmelzp.* 114—116°) liefert und 2 Atome Wasserstoff aufnimmt, um Hydrocumaron zu bilden. Letztere Reaktion wird am zweckmäßigsten nach dem SABATIER-SENDERENSschen Verfahren durchgeführt (M. WEGER, *Ztschr. angew. Chem.* **22**, 391 [1909]; H. ALEXANDER, *B.* **25**, 2409 [1892]) und liefert o-Äthylphenol, das einer Aufspaltung des 5-Ringes seine Entstehung verdankt, als Nebenprodukt. Eben jene Doppelbindung ist die Ursache, daß sich Cumaron gleich verwandten Körpern (Inden, Styrol, Cyclopentadien) ungemein leicht durch bloßes Stehen und Erhitzen, namentlich aber unter dem Einfluß saurer Reagenzien, polymerisiert (s. Cumaronharz). Die Nitrierung führt zu 2 isomeren Nitrocumaronen, die bei 134° bzw. 85° schmelzen, und zur 5-Nitrosalicylsäure (R. STOERMER und O. RICHTER, *B.* **30**, 2094 [1897]).

Cumaron wird aus Schwerbenzol (Solvent-Naphtha) gewonnen. Man stellt eine bei 165—175° siedende Fraktion her, in der man durch Titration mit Brom die vorhandene Cumaronmenge bestimmt, und löst in ihr die berechnete Menge Pikrinsäure unter Erwärmung auf. Die beim Erkalten abgeschiedenen Krystalle des Cumaronpikrats werden nach Zusatz von Alkalilauge mit Wasserdampf behandelt. Das Cumaron verflüchtigt sich dann mit großer Leichtigkeit (CHEM. FABRIKS-A.-G., d. i. A.-G. FÜR TEER- UND ERDÖLINDUSTRIE, *D. R. P.* 53792). Beigemengtes Inden läßt sich ev. durch Kondensation mit Oxaläther, mit dem Cumaron nicht reagiert, entfernen (J. THIELE, *B.* **33**, 3400 [1900]; vgl. *B.* **33**, 851 [1900]). Noch zweckmäßiger ist es, nicht vom Schwerbenzol direkt, sondern von rohem technischen Cumaronharz (s. d.) auszugehen und es durch Hitze zu entpolymerisieren (G. KRAEMER und A. SPILKER, *B.* **33**, 2258, 2262 [1900]). Man erhitzt es in einer geräumigen Retorte langsam auf 300°, wäscht das Destillat mit Natronlauge und fraktioniert es. Die Fraktion 168—172° wird auf Cumaronpikrat verarbeitet u. s. w.

Synthetisch gewinnt man Cumaron aus Cumarindibromid über die Cumarilsäure (R. FITTIG und G. EBERT, *A.* **216**, 168 [1882]), aus o-Aldehydophenoxyessigsäure durch Einwirkung von Essigsäure und Natriumacetat (A. RÖSSING, *B.* **17**, 3000 [1884]) oder aus Phenoxyacetaldehyd (Phenoxyacetal) durch Erhitzen mit Zinkchlorid-Eisessig oder wasserfreier Oxalsäure (R. STOERMER und GIESECKE, *B.* **30**, 1708 [1897]; R. STOERMER, *A.* **312**, 261 [1900]). *G. Cohn.*

Cumaronharz, von G. KRÄMER und A. SPILKER 1890 entdeckt, stellt eine neutrale, amorphe Substanz dar, deren Farbe von hellgelb bis tiefbraun und schwarz, deren Konsistenz von dickflüssig bis springhart schwankt. Cumaronharz löst sich leicht in Benzol, Toluol, Xylol, Solventnaphtha, Terpentinöl, Aceton, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Amylalkohol, Amylacetat, meist auch in Methylalkohol, nicht immer in Benzin, meist wenig in Petroläther sowie in Alkohol. Ein Gemisch von Petroläther und Alkohol löst oft, wenn die Einzelbestandteile versagen. Bestes Lösungsmittel ist Solventnaphtha I, doch ist auch II brauchbar.

Cumaron (s. o.) neigt gleich vielen verwandten Verbindungen sehr zu Polymerisation. Diese tritt, vielleicht durch Licht begünstigt, schon bei längerem Stehen und Erhitzen, ganz besonders aber durch Einwirkung saurer Agenzien, wie Schwefelsäure, Aluminiumchlorid und Zinkchlorid, unter beträchtlicher Wärmeentwicklung ein (M. WEGER, *Ztschr. angew. Chem.* **22**, 391 [1909]); s. auch G. KRÄMER und A. SPILKER, *B.* **23**, 81 [1890]; **33**, 2257 [1900]; R. STOERMER, *A.* **312**, 262 [1900]). Hauptbestandteile des Cumaronharzes sind Paracumaron ($C_8H_6O_4$) und Parainden; daneben enthält das technische Produkt auch polymere Methylcumarone sowie gesättigte Verbindungen, die von vornherein im Ausgangsmaterial enthalten waren. Die Mannigfaltigkeit der Rohstoffe und die Art und Weise, wie ihre Polymerisierung vorgenommen wurde, sind die Ursache, daß die Eigenschaften der Cumaronharze so beträchtlichen Schwankungen unterliegen.

Paracumaron bildet sich bei der Einwirkung von *konz.* Schwefelsäure auf in Benzol gelöstes Cumaron (s. d.). *Schmelzp.* 107—108°; D^{19} 1,25. Es liefert beim Erhitzen auf 300—350° 52% Cumaron zurück, ferner 17% Phenole, besonders Phenol selbst und etwas o-Äthylphenol, Äthylbenzol u. a. m. Technisches Cumaronharz gibt beim Erhitzen auf 300° etwa die Hälfte seines Gewichtes an Destillat, in dem Phenol, o-Kresol, o-Äthylphenol, Cumaron, Hydrinden, Inden, Äthylbenzol, 1,2-Dimethyl-4-äthylbenzol nachgewiesen wurden, Verbindungen, deren Entstehung aus polymerisiertem Cumaron, alkylierten Cumaronen und Inden leicht erklärlich ist (G. Krämer und A. Spilker, *B.* **33**, 2263 [1900]; G. Krämer, *B.* **36**, 645 [1903]). Daneben entstehen bei der Zersetzung des Harzes auch niedrigere Polymerisationsprodukte (Dicumaron, Diinden) und nichtflüchtige truxenartig konstituierte Substanzen.

Darstellung. Das Ausgangsmaterial bildet die an ungesättigten Verbindungen besonders reiche Solventnaphtha II (Lösungsbenzol II) des Steinkohlenteers, deren *Kp* bei etwa 150° beginnt und bei 190—200° endet, während die Hauptmenge bei etwa 160—180° übergeht. Diese Naphtha mag 40—45% Cumaron- und Indenkörper enthalten. Die Verarbeitung auf Cumaronharz ist sehr einfach. Man verrührt die Flüssigkeit mit *konz.* Schwefelsäure, trennt nach der Einwirkung die Säure ab, neutralisiert noch anhaftende Säure mit Alkali, trennt wieder und destilliert das Lösungsmittel von dem gebildeten Cumaronharz direkt oder mit Wasserdampf ab (A. Ch. Knüppel, *D. R. P.* 253437). Manchmal läßt sich die Waschlauge infolge Emulsionsbildung nur schwer von der Naphthalösung trennen. Man kann die Bildung einer Emulsion durch Zusatz von etwas Kochsalz oder Salzsäure verhindern (The Barrett Co., *A. P.* 1395968; *F. P.* 520850, 520851, 521678, 524238; *E. P.* 166818 [1920]).

Eine Reihe von Verfahren befaßt sich mit der Veredlung der Cumaronharze. Am begehrtesten sind natürlich helle, gelbe, springharte Produkte. Solche erhält man nach dem wertvollen Verfahren von M. Wendriner (*D. R. P.* 270993, 281432), wenn man die *konz.* Schwefelsäure unter Kühlung und vorsichtig der Naphtha zusetzt oder erst mit 60grädiger Schwefelsäure und nur am Schluß der Operation mit *konz.* Schwefelsäure arbeitet, ferner beim Abdestillieren jede Überhitzung vermeidet (vgl. G. Schneider, *Ber. Ges. Kohlentechn. (Dortmund-Ewing)*, H. **1**, 39 [1921]). The Barrett Co. (*E. P.* 142806 [1920]) mischt Naphthasorten, sodaß ihr Gehalt an ungesättigten Verbindungen nur 30% beträgt, bevor sie die Polymerisierung vornimmt, und erhält so helle, durchsichtige Harze von hohem *Schmelzp.* F. H. Meyer (*D. R. P.* 294107) rührt die polymerisierte Solventnaphtha mit Alkali(Erdalkali)-carbonat bis zur völligen Neutralisation und destilliert die geklärte Flüssigkeit ab. Die Rütgerswerke Akt. Ges. (*D. R. P.* 325575) behandeln das Harz, um es aufzuhellen und seinen *Schmelzp.* zu erhöhen, nochmals in einem Lösungsmittel mit *konz.* Schwefelsäure u. s. w. L. Rabinovitz (*A. P.* 1416062) härtet das Harz durch Erhitzen im Vakuum auf 180°, die Ellis-Foster Co. (*A. P.* 1570584) durch Erhitzen mit Calciumhydroxyd auf 200°.

Andererseits besteht auch das Bedürfnis nach flüssigen und in Alkohol leicht löslichen Harzarten. Ein derartiges Produkt kann man z. B. aus einer zwischen 80,5 und 160° siedenden Rohbenzolfraktion als braunes Öl durch Polymerisierung gewinnen (A. Krieger, *D. R. P.* 363291). Es soll als Schmiermittel Verwendung finden. Behandelt man eine rohe, noch phenolhaltige, ev. auch basenhaltige Solventnaphtha mit *konz.* Schwefelsäure, so entsteht ein alkohollösliches Harz (Rütgerswerke Akt. Ges., *D. R. P.* 302543). Durch Verschmelzen mit Dioxystearinsäure will man die Löslichkeit von braunem Cumaronharz in Benzol erhöhen (*Consortium*, *F. P.* 569517 [1923]).

Andere Mittel als *konz.* Schwefelsäure werden im großen kaum zur Polymerisierung verwendet. Doch sei erwähnt, daß die Compagnie des Mines de

VICOIGNE, NOEUX & DROCOURT, Paris, in ihrem *F. P.* 607 672 Titanchlorid und andere öllösliche Metallchloride für diesen Zweck in Vorschlag bringen, wodurch farblose Harze erzeugt werden, die über 100° schmelzen. Das Verfahren dürfte, falls die Angaben richtig sind, technisch wertvoll sein.

Aus Steinkohlenurteer läßt sich auf dem üblichen Wege kein Cumaronharz gewinnen. Crackt man aber die Phenole des Urteers und verarbeitet eine passende Fraktion, so erhält man ein typisches, gelbes, hartes Cumaronharz (W. GLUUD und P. K. BREUER, Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle **3**, 238 [1919]).

Verwendung. Hauptverwendung finden die Cumaronharze zur Herstellung von billigen Lacken und Anstrichmitteln. Man löst sie in den üblichen Lösungsmitteln (s. d.), versetzt sie auch wohl mit Leinöl oder chinesischem Holzöl und Sikkativen (Blei-, Manganresinat, Kobaltlinoleat) (*Farbe und Lack* **1924**, 218; vgl. *Du Pont, A. P.* 1 411 035). Die Gebrauchsfähigkeit solcher Lacke hängt in hohem Grade von der Art des Harzes, seiner Härte, seinem Ölgehalt u. s. w. ab. Es findet beim Eintrocknen nicht nur die Verflüchtigung des Lösungsmittels und öliger Bestandteile statt, sondern auch Oxydation des Paraindens sowie weitere Polymerisation des Paracumarons (J. MARCUSSON, *Chem.-Ztg.* **43**, 93 [1919]; *Mitt. Materialprüf. Amt*, Großlichterfelde-West **38**, 69; *Chem. Ztrlbl.* **1921**, IV, 1231). Weiter braucht man Cumaronharze in der Industrie der graphischen Farben, besonders unter Zusatz von Standöl. Die Verwendung minderwertiger Harzsorten muß hier sorgfältig vermieden werden (R. RÜBENCAMP, *Farben-Ztg.* **25**, 272 [1919]). Diese Verwendung hat aber wohl seit Beendigung des Weltkrieges keine Bedeutung mehr. Zum Bronzieren wird eine Lösung von Cumaronharz in Chloräthylenen, Benzol u. s. w. empfohlen, die mit dem Bronzepulver angerührt wird. Letzteres bleibt unverändert (M. FEHRINGER, *D. R. P.* 331 152). Untersuchung von Cumaronharzfirnissen s. H. WOLFF, *Farben-Ztg.* **23**, 307 [1918].

Die Papierindustrie braucht Emulsionen von Cumaronharz zum Leimen des Papiers. Derartige Emulsionen gewinnt man z. B. durch Verschmelzen des Harzes mit Alkalisalzen aromatischer Sulfosäuren oder Naphthensäuren, durch teilweise Sulfurierung des Harzes und Neutralisierung der Lösung (RÜTGERSWERKE AKT. GES., *D. R. P.* 348 063; s. auch G. MUTH, *D. R. P.* 302 632, 305 271).

In Frankreich nimmt man vielfach Cumaronharz zum Glasieren von Kaffee (J. BORDAS, Ann. des falsifications **16**, 221 [1923]).

Man stellt billige Siegellacksorten aus Cumaronharz her, linoxynähnliche Massen, indem man es mit Füll- und Faserstoffen, Ölen, Wachsen u. s. w. mischt und das Produkt in der Wärme formt (KÖLN-ROTTWEIL AKT.-GES., Berlin, *D. R. P.* 419 277), celluloidähnliche Massen durch Mischen mit Celluloseestern und geeigneten Lösungsmitteln (J. STOCKER, *D. R. P.* 297 149).

A. WILHELMI (*D. R. P.* 300 040) empfiehlt Cumaronharz als Zusatz zu Sprengstoffen. Cumaronharzsulfosäuren sollen als Gerbmittel dienen (GERB- UND FARBSTOFFWERKE H. RENNER & Co., Akt. Ges., Hamburg, *E. P.* 172 048 [1920]; s. auch *E. P.* 173 757 [1921]). Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe durch Erhitzen von Cumaronharz im Wasserstoffstrom bei Gegenwart von Schwefeleisen s. *I. G., E. P.* 247 584, 247 585 [1926].

Analytisches. Die Prüfung bezieht sich vor allem auf die Farbe sowie auf Härte und Konsistenz (*Kunststoffe* **9**, 190 [1919]).

Man unterscheidet nachstehende Sorten: Springhart: Erweichungspunkt über 50°; Hart: Erweichungspunkt zwischen 40°–50°; Mittelhart: Erweichungspunkt zwischen 30°–40°; Weich: Erweichungspunkt unter 30°.

Zähflüssig, flüssig, Rückstände mit einem Harzgehalt von 20–35%.

Nach den Farben unterscheidet man: Hell, hellbraun, braun, dunkel, schwarz.

In Deutschland wurden 1917 etwa 11 000 *t* Cumaronharz erzeugt.

Literatur: BOTTLER, *Kunststoffe* **1915**, 277. – J. MARCUSSON, *Chem.-Ztg.* **43**, 93, 109, 122 [1919]; *Ztschr. angew. Chem.* **1919**, I, 70. – R. FISCHER, *Öl- und Fettind.* 2, 5 [1920]. – J. H. FRYDLENDER, *Kunststoff* **1921**, 192; *Rev. Prod. Chim.* 25, 110 [1912]. – E. FÄRBER, *Metallbörse* 12, 2516, 2563 [1922].

G. Cohn.

Cumol, Isopropylbenzol, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3)_2$, ist eine bei 153° siedende Flüssigkeit, D_{16} 0,866, die kein technisches Interesse besitzt. Cumol technisch dagegen ist Pseudocumol (s. d.); ebenda s. auch dessen Aminoderivat, das Cumidin.

Cupranilbraun B, G, 3 G, R (*Ciba*), entsprechen Benzochrombraun B und R (Bd. **II**, 256). *Ristenpart.*

Cupren (Carben) ist ein Gemisch von kondensierten Kohlenwasserstoffen, etwa der Formel $(C_{11}H_{10})x$ bis $(C_{15}H_{10})x$ entsprechend. Die Substanz wurde zuerst von ERDMANN und KÖTTMER (*Ztschr. anorgan. Chem.* 18, 49, 57 [1899]) durch Einwirkung von Acetylen auf Kupfer unterhalb 250° erhalten und später von ALEXANDER (*B.* **32**, 2381 [1899]), GOOCH und BALDWIN (*Ztschr. anorgan. Chem.* **22**, 255 [1900]), SABATIER und SENDERENS (*Compt. rend. Acad. Sciences* **130**, 250 [1900]) und besonders von H. P. KAUFMANN und M. SCHNEIDER (*B.* **55**, 267 [1922]; **56**, 2533 [1923]) genauer untersucht.

Cupren ist eine gelb bis braun gefärbte, feinflockige Substanz, kann aber auch als zusammenhängende, korkähnliche Masse erhalten werden. Letztere entsteht immer dann, wenn bei der Bildung der Raum nicht reicht und die einzelnen Schichten sich übereinanderlegen. Diese Masse ist nicht so zäh wie Kork, sondern nur etwa wie schlecht gepreßte Pappe. Dunkle Färbung des Cuprens sind ein Zeichen, daß die Temperatur bei der Herstellung zu hoch war, es ist „verkohlt". Es ist spezifisch sehr leicht und kann durch Behandlung mit starken Säuren kupferfrei erhalten werden. Gegen chemische Eingriffe ist es außerordentlich widerstandsfähig. Bei raschem Erhitzen mit Zinkstaub auf höhere Temperatur liefert es aromatische Verbindungen (vermutlich Naphthalin, Phenole, Kresole). Sehr energische Behandlung mit 50%iger Salpetersäure gibt Mellitsäure, Benzoesäure und ein Naphthalinderivat unbekannter Konstitution. Chlor, auch Schwefelsäure, wandeln Cupren in ein flüssiges Produkt um, das ein Gemenge darstellt und kontinuierlich von 50—200° und höher übergeht. Aus den Produkten, die bei Einwirkung von Brom in Gegenwart von Eisenbromid bei 100—130° entstehen, konnte Hexabromhexahydrotriphenylen isoliert werden. Zweifellos gehört also Cupren zu den aromatischen Verbindungen.

Cupren ist schon selbstentzündlich, wenn es auf 60° erwärmt wird. Einmal in Brand gesetztes Cupren läßt sich deshalb auch kaum löschen, wenn Luft hinzukann. Deshalb ist Cupren für Polsterungen, für die es sonst sehr geeignet wäre, nicht brauchbar. Glimmendes Cupren kann man lange unter Wasser halten, nach dem Herausnehmen fängt es wieder an zu glimmen. Es eignet sich z. B. zum Vergasen schwer flüchtiger Stoffe. Man tränkt das Cupren damit und entzündet es an einer Stelle. Die langsam fortschreitende glühende Zone treibt eine solche von abnehmender Temperatur vor sich her und vergast die Beimengung, ohne daß zu befürchten ist, daß letztere durch das Glühen zersetzt wird.

Zur Darstellung des Cuprens verwendet man gut gereinigtes Acetylen, da dessen Verunreinigungen den Katalysator vergiften. Dieser enthält stets Kupfer in irgend einer Form, als Metall, als Oxydul oder Oxyd. Beim Arbeiten im kleinen Maßstabe liegt die günstigste Reaktionstemperatur bei Verwendung von Kupfer bei 240—250°, für Kupferoxydul und -oxyd bei 230—240°, für ein eisenhaltiges, sehr wirksames Kupferpräparat, erhalten durch Erhitzen von Cupriferrocyanid, bei 240 bis 250°. Obwohl Cupren keinen Sauerstoff enthält, scheinen zu seiner Bildung stets geringe Mengen dieses Gases erforderlich zu sein (KAUFMANN; s. auch HORWITZ, *D. R. P.* 205 705). Es ist vorgeschlagen, das Gas unter einem geringen Überdruck auf den Katalysator einwirken zu lassen und während des Prozesses das entstehende Cupren durch ein geeignetes Rührwerk durcheinanderzuwühlen (ELEKTRIZITÄTSWERKE LONZA, Basel, *Schw. P.* 95237 [1921]). Verdünnung des Acetylens mit 5—15% Stickstoff ist angebracht, um einer Art Verkokung des Cuprens entgegenzuwirken (LONZA, *D. R. P.* 393 549; *E. P.* 200 087 [1923]). Zu beachten ist, daß der Kohlenwasserstoff selbstentzündlich ist, wenn er dem Reaktionsraum bei einer Temperatur von 100—150° entnommen wird.

Die technische Herstellung erfolgt in einem mit Deckel versehenen Behälter aus Mauerwerk von etwa 3 *m* Höhe und 1,5 *m* Durchmesser. Darin ist ein Eisenkasten eingesetzt und in dem Eisenkasten ein Eisengestell mit etwa 10 Etagen, die mit Kupferpulver bestreut werden. Der Eisenkasten ist mit einem Deckel versehen, und das Acetylen wird mittels eines Rohres, das durch die beiden Deckel hindurchgeht und bis auf den Boden des Eisenkastens reicht, eingeleitet. Nach beendigter Umsetzung und erfolgter Abkühlung wird der Eisenkasten herausgezogen und das gebildete Cupren entfernt, aber nicht, bevor es völlig abgekühlt ist.

In für viele Zwecke sehr geeigneter, feinkörniger Form erhält man das Cupren, wenn man die Einwirkung des Acetylens auf das Metall (z. B. Kupferbronze) in einem passenden, flüssigen Medium (z. B. Stearinsäure) bei 250–300° vornimmt (LONZA, *D. R. P.* 407 485). Im großen gelingt es, aus 4 *kg* Calciumcarbid 1 *kg* Cupren, u. zw. unter völliger Ausnutzung des Acetylens, zu erhalten, während im kleinen diese Ausbeute nicht annähernd erreicht wird. Als Nebenprodukt entsteht, besonders bei zu hoher Reaktionstemperatur, eine geringe Menge Teer (Cuprenteer), eine grünblaue, neutral reagierende Flüssigkeit (D^{15} 0,89), in der neben gesättigten Kohlenwasserstoffen der Benzol-, Naphthalin- und Anthracenreihe auch viel Olefine (Hexen, Hepten, Octen) und Styrole nachweisbar sind (SCHLÄPFER und STADLER, *Helv. chim. Acta* **9**, 185).

Verwendung. Cupren findet als Ersatz für Korkpulver, Holz- und Torfmehl, als Füllstoff für Linoleum und Linkrustamasse Verwendung (LONZA, *D. R. P.* 395 706; *E. P.* 189 146), zur Herstellung widerstandsfähiger Gegenstände, ausgezeichnet durch Säurebeständigkeit und gute Isolierfähigkeit, in der chemischen und elektrischen Industrie (KAUFMANN, *D. R. P.* 378 288), zur Herstellung von Kunstmassen (LONZA, *D. R. P.* 394 391; *E. P.* 192 080 [1922]), als Füllstoff für elektrische Sammler, z. B. als Zusatz zur aktiven Masse der Bleiakkumulatoren (TRIEBELKORN, *D. R. P.* 389 767), zur Ausfüllung von Poren und Haarrissen von Kohlenelektroden (ANTROPOFF, *D. R. P.* 342 794), als Aufsaugungsmittel für Brenn- und Leuchtstoffe (Dissousgas) (LEPSIUS, *D. R. P.* 390 862, 396 289). Der Kieselgur ist Cupren bei der Herstellung von Dynamit vorzuziehen, weil es 4mal soviel Nitroglycerin aufzusaugen vermag und außerdem selbst verbrennlich ist (WOHL, *Schw. P.* 89562 [1921]). Den Kohlenstoff und andere organische Stoffe kann Cupren im Schwarzpulver, in Ammonsalpeter- und Perchloratsprengstoffen vertreten (WOHL, *D. R. P.* 352 838, 352 839, 419 127; vgl. *Chem.-Ztg.* **46**, 864 [1922]). Verwendung zur Herstellung von Sprengstoffen s. SPRENGLUFTGESELLSCHAFT, Berlin, *D. R. P.* 411 261. Cupren als Träger von flüssigem Sauerstoff in Sprengpatronen: WOHL, *D. P. a.* 54414 [1920]; LONZA, *D. R. P.* 410 525; vgl. auch SPRENGLUFTGESELLSCHAFT, *D. R. P.* 378 356. Verwendung zur Herstellung von Zündern: *D. R. P.* 385 210. Ein geschwefeltes Cupren (Sulfocupren; LONZA, *D. R. P.* 406 147) wird zur Herstellung von Kautschukmassen empfohlen (*D. R. P.* 394 392). Cupren wird von den ELEKTRIZITÄTSWERKEN LONZA technisch hergestellt und wohl hauptsächlich für Sprengzwecke benutzt. *G. Cohn* und *H. Danneel.*

Cuprex (E. MERCK) ist eine Lösung von fettsaurem, naphthensaurem oder salicylsaurem Kupfer in organischen Lösungsmitteln, wie Paraffin, Tetralin, Aceton; im Handel als blaugrüne und farblose Lösung, zur Bekämpfung der Ektoparasiten der Haustiere und der Läuse – auch zur Bekämpfung von Baumschädlingen (*Schw. P.* 108 018, 118 144). *Dohrn.*

Cuprocollargol (*Heyden*), elektrokolloidale Lösung von Silber und Kupfer, je 0,05%. Anwendung bei septischen Prozessen und anderen Infektionskrankheiten. *Dohrn.*

Cupronat (TROGONWERKE, Köln-Mülheim) ist eine Kupfer-Eiweiß-Verbindung in Tabletten zu 1 *g* mit 0,15% Kupfer. Anwendung gegen Würmer, Oxyuren und Ascariden. *Dohrn.*

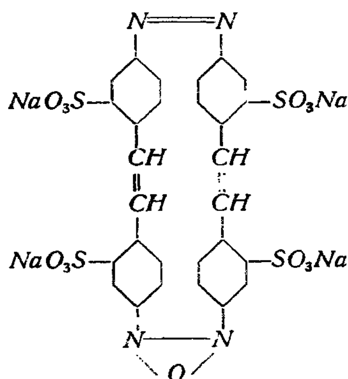
Curaçao s. Trinkbranntwein.

Curare. Unter Curare versteht man Pfeilgifte, welche von den Indianerstämmen Südamerikas im Stromgebiet des Orinoco und Amazonas und ihrer Nebenflüsse hergestellt werden und etwa seit dem Ende des 16. Jahrhunderts in Europa bekannt sind.

Zur Herstellung dienen Strychnosarten (Str. Castelnea Weddel, Str. Crevauxii G. Planchon. Str. toxifera Benth. und Str. Gubleri Planchon). Man unterscheidet 3 Handelssorten: Tubo-, Kalabassen- und Topfcurare. Nur die erste, auch Paracurare genannt, ist noch im Handel. Das Produkt ist in Bambusröhren (Tubos) gefüllt. Es stellt eine braune Masse dar mit 11–14% Feuchtigkeit, löst sich zu etwa 85% in Wasser und wirkt in einer Dosis von 0,005–0,001 *g* pro 1 *kg* Kaninchen tödlich. Es enthält 2 Alkaloide: Curin, $C_{18}H_{19}O_3N$, und Tubocurarin, $C_{19}H_{21}O_4N$. Kalabassen- und Topfcurare enthalten andere Alkaloide. Curare wirkt lähmend, aber nur, wenn es direkt ins Blut gebracht wird, nicht vom Magen aus. Therapeutische Verwendung findet es nicht mehr, da die Wirkung zu unsicher ist. Man benutzt es, um Tiere, namentlich Frösche, für Vivisektionen gefühllos zu machen (R. BÖHM, *Arch. Pharmaz.* 235, 660 [1897]). *G. Cohn.*

Curcuma (Gelbwurz; vgl. auch Drogen und Farbstoffe, pflanzliche).

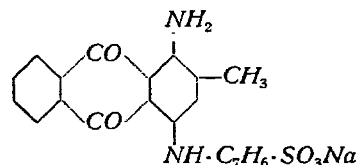
Curcumin S (*I. G.*) ist der substantive Azooxyfarbstoff aus p-Nitrotoluol-o-sulfosäure und entsteht daraus durch Einwirkung von Natronlauge (*D. R. P.* 38735 [1886], *Friedländer* **1**, 510 und *D. R. P.* 79241 [1892], *Friedländer* **3**, 809). Je nach Konzentration der Natronlauge, Temperatur und Zeitdauer entstehen neben nichtfärbender Dinitrodibenzyldisulfosäure verschiedene Farbstoffe, deren Hauptbestandteil das nebenstehende Natriumsalz der Azoxyazo-distilbentetrasulfosäure ist. Rotbraunes Pulver, in Wasser mit rotgelber Farbe löslich, in Alkohol unlöslich. Färbt auf Baumwolle im Salzbad ein gut gleiches Gelb, vorzüglich säure-, bügel- und chlorecht. Für das Färben gemischter Gewebe sehr beliebt, weil im neutralen Bade fast nur die Baumwolle und nur im sauren Bade auch die tierische Faser angefärbt wird. *Ristenpart.*



Curral (HOFFMANN-LA ROCHE A. G., Basel) ist Diallylbarbitursäure und findet als Schlafmittel Verwendung. Über Herstellung u. s. w. s. Dial. *Dohrn.*

Cutren (CHEM. FABR. PASSEK und WOLFF, Hamburg) ist basisch oxychinolinsulfosaures Wismut, gelbes, unlösliches Pulver mit 38% Wismut. Im Handel in 10%iger Paraffinemulsion. Antisyphiliticum. *Dohrn.*

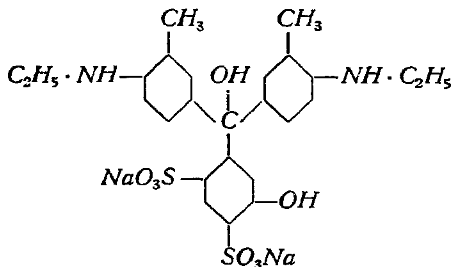
Cyananthrol R (*I. G.*), 1902, von ISLER erfunden, ist die Sulfosäure des 1-Amino-2-methyl-4-toluidoanthrachinons. *D. R. P.* 131 873 (*Friedländer* **6**, 406). Rotviolettes Pulver. Färbt Wolle im sauren Bade gut gleich und lichtecht blau. Die Walkechtheit wird noch durch Nachchromen verbessert. Verwandte Marken sind RBX, RXO Pulver, RX. *Ristenpart.*



Cyanin B (*I. G.*), 1891 von HERMANN erfunden, ist ein saurer Triphenylmethanfarbstoff für Wolle und entsteht durch Oxydation von Patentblau, wobei vermutlich unter Aldehydbildung Äthylgruppen abgespaltet werden. *D. R. P.* 60991, 61478 (*Friedländer* **3**, 152, 153). Dunkelblaues Pulver, färbt ähnlich wie Patentblau, aber licht- und waschechter. *Ristenpart.*

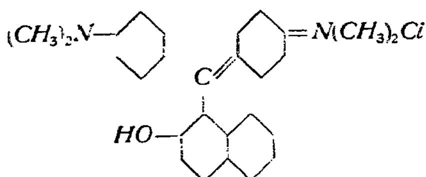
Cyanolfarbstoffe (*I. G.*) sind saure Triphenylmethanfarbstoffe, die Wolle und Seide gut gleich färben.

Cyanol FF (*I. G.*), 1891 von WEINBERG erfunden, wird durch Kondensation von m-Oxybenzaldehyd mit Äthyl-o-toluidin, Sulfurierung und darauffolgende Oxydation gewonnen. *D. R. P.* 73717 (*Friedländer* **3**, 158). Schwarzblaues Pulver, färbt rein blau, licht- und alkaliecht. Verwandte Marken sind BR, 1925 und extra.



Cyanol-echtgrün G, GG (*I. G.*), 1903, licht- und waschecht.

Cyanolgrün B (*I. G.*), 1883, von CARO aufgefunden durch Sulfurierung des spritlöslichen Farbstoffs aus Tetramethyldiaminobenzophenonchlorid und β-Naphthol mit rauchender Schwefelsäure. *D. R. P.* 31321, 58483 (*Friedländer* **1**, 80, 90). Braunviolettes Pulver. Ferner 6 G und S. Cyanol-marineblau KR und -seidenblau B. *Ristenpart.*



Cyanverbindungen enthalten eine aus einem Kohlenstoffatom und einem Stickstoffatom bestehende, einwertige Gruppe $-C\equiv N$ (eigentliche Cyanverbindungen) bzw. $C\equiv N-$ (Isocyanverbindungen).

Geschichtliches. Zwar kannten und benutzten schon die Völker des Altertums den Cyanwasserstoff, die Blausäure, doch geht die wissenschaftliche und technische Entwicklung aus von der zufälligen Entdeckung des Berlinerblaus durch DIPPEL und DIESBACH (1704), die dem Farbstoff den Namen gaben und ihn in kleinem Fabrikmaßstab unter Verwendung von Blut herstellten. WOODWORD veröffentlichte das Darstellungsverfahren für Berlinerblau 1724 in den *Philos. Trans. Roy. Soc. London.* MACQUER vereinfachte die Darstellung und wandte Horn, Leder u. dgl. als Rohstoff an. Er zerlegte 1752 das Berlinerblau durch Alkali und gewann es wieder durch Fällen mit Eisensalzen. Krystallisiertes Blutlaugensalz erwähnen SAGE 1772 und BERGMANN 1775. SCHEELE stellte 1782 als erster wässerige Blausäure dar, als deren Bestandteile er Ammoniak, Luftsäure und Phlogiston nannte. BERTHOLLET bestätigte seine Angaben, bezeichnete die Bestandteile der Blausäure jedoch entsprechend der neueren Anschauung als Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff. ITTNER gewann wasserfreie Blausäure aus Cyanquecksilber und Salzsäure, GAY-LUSSAC führte sie 1811 in den flüssigen Zustand über. 1815 bestimmte er ihre Zusammensetzung und entdeckte das freie Cyan. Das Radikal *CN* bezeichnete er als „Cyanogène", wovon sich unsere heutige Bezeichnung Cyan ableitet.

Um 1835 wies DAWES (nach LIMBAR, Glasers Ann. **1879**, Nr. 37 und 38) darauf hin, daß im Hochofen die Bildung von Cyanverbindungen möglich sei, und bereits wenige Jahre darauf wurden tatsächlich Cyanalkalien in Salzausschwitzungen von Hochöfen gefunden (CLARK, Phil. Mag. **10**, 729; ZINKEN und BROMEIS, *Journ. prakt. Chem.* **25**, 246; REDTENBACHER, *A.* **47**, 150; PLAYFAIR, Rep. of the Brit Ass. 1845; BUNSEN und PLAYFAIR, *Journ. prakt. Chem.* **42**, 145, 257, 385 [1845]). In jüngster Zeit wurden die Beobachtungen neuerdings bestätigt (HAUFE und V. SCHWARZE, *Stahl u. Eisen* **48**, 201 [1928]).

LEWIS THOMPSON stellte 1839 Cyankalium synthetisch durch Überleiten von Luft über ein Gemisch von Koks, Pottasche und Eisenfeile in der Rotglut dar (*Dinglers polytechn. Journ.* **73**, 281), und andere Forscher wiesen die Richtigkeit seiner Versuche nach (FOWNES und YOUNG, *Journ. prakt. Chem.* **26**, 407; LANGLOIS, *Ann. Chim.* [3] **1**, 117; RIEKEN, *Dinglers polytechn. Journ.* **121**, 286; DELBRÜCK, *Wagner J.* **1**, 473).

Die Möglichkeit, aus Ammoniak Cyanverbindungen zu gewinnen, stellte bereits SCHEELE (Opusc. **2**, 148; s. auch VAN DEVENTER, *Chem. Weekbl.* **25**, 101 [1928]) fest, indem er durch Glühen von Salmiak mit Kohle und Pottasche Cyankalium erzeugte, und CLOUET (*Ann. chim.* **11**, 30; gewann 1791 Cyanwasserstoff durch Überleiten von Ammoniak über glühende Holzkohle (s. auch DESFOSSES, *Journ. de Pharmacie* **14**, 280).

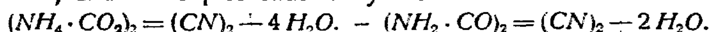
JACQUEMIN wies 1843 darauf hin, daß das Gaswasser Cyanverbindungen enthält (*Ann. Chim.* **1843**, 239); doch wurde die Gewinnung der Blausäure des Leuchtgases erst in den Sechzigerjahren des vorigen Jahrhunderts fabrikatorisch aufgenommen (*Journ. f. Gasbel.* **1863**, 66; **1867**, 363; **1884**, 885). In den Neunzigerjahren folgte dann die Einführung des synthetischen Verfahrens in die Praxis.

Konstitution. Die Cyanverbindungen sind dadurch gekennzeichnet, daß sie eine oder mehrere Atomgruppen *CN* enthalten. Diese Atomgruppe verhält sich wie ein einwertiges Element und läßt sich ohne Zerfall von einer Verbindung in die andere überführen. Sie hat manche Ähnlichkeit mit den Halogenen, besonders mit dem Chlor, und bildet wie dieses mit Wasserstoff eine saure Verbindung (*HCN*), ist jedoch weniger chemisch aktiv als Chlor. Das Cyan hat die Eigentümlichkeit, mit Eisen Atomkomplexe, das Ferro- und Ferricyan, zu bilden, deren Verbindungen völlig andere Eigenschaften als die einfachen Cyanverbindungen zeigen.

Cyan. Das Radikal *CN* ist als solches nicht existenzfähig; im freien Zustande schließen sich 2 Gruppen zum Dicyan $N\equiv C-C\equiv N$ zusammen, das man als Nitril der Oxalsäure auffassen kann. Freies Cyan soll im Hochofengas und im Leuchtgas vorkommen (KUNZ-KRAUSE, *Ztschr. angew. Chem.* **14**, 652).

Nach MORREN (*Jahrber. Chem.* **1859**, 34) und BERTHELOT (*Bull. Soc. chim. France* **32**, 385) entsteht Cyan aus den Elementen, wenn man zwischen Kohlenspitzen in einer Stickstoffatmosphäre Induktionsfunken überspringen läßt. Neuere Versuche haben dies jedoch als irrtümlich ergeben (WALLIS, *A.* **345**, 353). Aus

Ammoniumoxalat oder Oxamid entsteht Cyan durch Behandeln mit wasserentziehenden Mitteln, z. B. Phosphorsäureanhydrid:



$$(NH_4 \cdot CO_2)_2 = (CN)_2 + 4\,H_2O. \quad (NH_2 \cdot CO)_2 = (CN)_2 + 2\,H_2O.$$

HENRY (*B.* **2**, 307) empfiehlt, 5 *Mol.* völlig trockenes Oxamid mit 2 *Mol.* Phosphorpentoxyd gut zu mischen und aus einer Glasretorte langsam zu destillieren.

Nach GAY-LUSSAC (Gilberts Ann. **53**, 139 [1816]; *Ann. chim.* **77**, 128) entsteht Cyan bei der trockenen Destillation gut getrockneten Quecksilbercyanids, besser noch unter Zusatz von Quecksilberchlorid (THOMSON, Thermochem. Unters. **4**, 390; RICCA, *Annali Chim. appl.* **16**, 89 [1926]). Aus wasserfreiem Ferrocyankalium gewinnt man es durch Erhitzen mit Quecksilberchlorid (KEMP, *Journ. prakt. Chem.* **31**, 63; Phil. Mag. Journ. **22**, 179), aus Cyankalium durch Erhitzen mit Kupfersulfat in *konz.* wässeriger Lösung (JACQUEMIN, *Compt. rend. Acad. Sciences* **100**, 1005 und *Ann. Chim.* [6] **6**, 140), aus Schwermetallrhodaniden durch Erhitzen der trockenen Substanz mit pulverförmigen Metallen, z. B. Kupfer oder Eisen (GMELIN, GOLDBERG und WEBER, *Ztschr. angew. Chem.* **1910**, 416). Trotz jahrelanger Versuche ist das Verfahren von SCHALL, LÖWENSTEIN, HAUFF und GEMMINGEN (*D. R. P.* 220354), Cyan durch Überleiten von Stickstoff über Holzkohle oder Ruß bei höherer Temperatur im elektrischen Ofen zu gewinnen, nicht zur technischen Auswertung gekommen (s. auch ERLWEIN, *D. R. P.* 199973).

Eigenschaften. Das Cyan ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, giftiges Gas von stechendem Bittermandelölgeruch. Das *Vol.-Gew.* ist 1,8064 (GAY-LUSSAC), 1,80395 (THOMSEN), bezogen auf Luft = 1; 1 *l* Cyangas wiegt bei 0° und 760 *mm* 2,3263 *g*. Die Bildungswärme beträgt für 1 *g-Mol.* C_2N_2: −67,4 *Kcal.* (THOMSON, *B.* **13**, 1392 [1880]). Wasser löst bei 20° des 4,5fache seines Volums, Äther das 5fache, Alkohol das 23fache, Eisessig das 80fache. Auch Quecksilber nimmt Cyan auf (AMAGAT, *Compt. rend. Acad. Sciences* **68**, 1170). Kokosnußkohle adsorbiert bei gewöhnlichem Druck 107,5 *Vol.* Cyan (HUNTER, *B.* **4**, 281 [1871]). Der normale *Kp* liegt bei −21,17°, der *Schmelzp.* bei −27,9° (PARRY und BARDWELL, *Journ. Amer. chem. Soc.* **47**, 2629 [1925]).

Mit Knallquecksilber läßt sich das Cyan zum explosionsartigen Zerfall bringen. An der Luft entzündet, verbrennt es zu Kohlensäure und Stickstoff. Die molekulare Verbrennungswärme beträgt 262,5 *Kcal.* Mit Wasserstoff auf 500—550° erhitzt oder dunkler, elektrischer Entladung ausgesetzt, gibt das Cyan Blausäure (BERTHELOT, *Compt. rend. Acad. Sciences* **95**, 955). Eine Reihe von Metallen geht in einer Cyanatmosphäre in die entsprechenden Cyanide über: Alkalimetalle bei gewöhnlicher Temperatur; Zink ebenso, besser bei 100°; Cadmium und Eisen bei 300°; Kupfer und Blei bei 500—550°. Mit glühendem Kaliumcarbonat entsteht Cyankalium und cyansaures Kalium. Wässerige Cyanlösungen halten sich nur, wenn sie schwach mineralsauer sind.

Bei der Darstellung des Cyans aus Metallcyaniden auf trockenem Wege entsteht stets etwas Paracyan, $(CN)_x$, eine lockere braunschwarze Masse, die beim Erhitzen auf 860° unter Sauerstoffausschluß völlig in Dicyan übergeht (TROOST und HAUTEFEUILLE, *Compt. rend. Acad. Sciences* **66**, 735).

Cyanwasserstoff. Der Cyanwasserstoff, die Blausäure, kommt in manchen tropischen Pflanzen fertig gebildet vor (GRESHOFF, *B.* **23**, 3537; TREUB, Ann. du jardin bot. de Buitenzorg **13**, 1—89; FRANCIS, The Analyst **1877**, Nr. 13). Die Mengen betragen 0,017—0,34%. Viele Pflanzen enthalten organische Cyanverbindungen, die sich leicht unter Blausäureabscheidung spalten. S. dazu GRESHOFF, *Arch. Pharmaz.* **244**, 665 [1906]; ROBERTSON und WYNNE, *Ztschr. analyt. Chem.* **44**, 735; VAN ITALLIE, *Arch. Pharmaz.* **243**, 553; **248**, 251; SCHRÖDER und DAMMANN, *Chem.-Ztg.* **1911**, 1436; GUIGNARD, Bull. Sciences Pharm. **13**, 603—605; BERTRAND, *Bull. Soc. chim. France* **1**, 151—154; JORISSEN, Bull. de l'Academie roy. d. Belgique **1907**, 12; DUNSTAN,

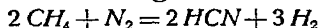
HENRY und AULD, *Ann. Chim.* **10**, 118—125; COLLINS und BLAIR, *Chem.-Ztg.* **1914**, 117; ROSENTHALER, Pharm. Acta Helv. **1**, 167 [1926].

Blausäure kommt stets in den Gasen der trockenen Destillation stickstoffhaltiger Stoffe vor, sofern die Destillationstemperatur hoch genug war, und findet sich daher im Leuchtgas, aus dem Cyanverbindungen gewonnen werden (s. Leuchtgas). Auch der Tabakrauch ist blausäurehaltig (NOËL, *Compt. rend. Acad. Sciences* **90**, 1538; HABERMANN, *Ztschr. physiol. Chem.* **37**, 1; TOTH, *Chem.-Ztg.* **1910**, 298). Ferner trifft man den Cyanwasserstoff stets in Hochofen-, oft auch in Generatorgasen.

Die Darstellung der Blausäure aus den Elementen führte zuerst DEWAR 1879 im Lichtbogen aus (*Chem. News* **39**, 282), indem er durch röhrenförmige Kohlen Wasserstoff und Luft getrennt in den Lichtbogen einführte. GRUSKIEWICZ (*Ztschr. Elektrochem.* **9**, 82) empfahl, ein Gemisch von 52% CO, 31% N und 17% H mit elektrischen Funken zu behandeln; doch war die Ausbeute offenbar nicht gut. SMITH und HUTTON (Transact. Am. Electrochem. Soc., Albany, 30. April bis 2. Mai **1908**; *Ztschr. angew. Chem.* **1908**, 1568) fanden, daß Kohle, Wasserstoff und Stickstoff unter 1800° keine merkbaren Mengen Blausäure liefern. Bei 1800° setzt die Reaktion deutlich ein und steigt rasch mit der Temperatur. Zufriedenstellende Ergebnisse liefert die Blausäureerzeugung aus Gasgemischen, die Kohlenoxyd enthalten, z. B. Generatorgas. DIEFFENBACH, MOLDENHAUER und *Griesheim* (*D. R. P.* 228 539) verwenden für den gleichen Zweck einen elektrischen Lichtbogenofen, dessen untere Elektrode aus einer Schüttung ungeformter Kohle besteht, und leiten die zu behandelnden Gase durch diese Schüttung. Bei Gleichstrom ist die obere geformte Kohle die Kathode. Die Gase sollen dem Ofen möglichst hocherhitzt zugeführt werden. Durch ununterbrochenes Nachschieben der Kohlensäule von unten, dem Abbrand entsprechend (*D. R. P.* 255 073), und durch Verwenden eines Gasgemisches mit etwa 25—35% Wasserstoff (*D. R. P.* 260 599) sollen im stetigen Betrieb höhere Ausbeuten erzielt werden. Um lange und stabile Entladungen zu erhalten, erzeugt das *Consortium* (*D. R. P.* 263 692) Metalldämpfe im Lichtbogen und verwendet den Kohlenstoff als solchen oder in Gestalt von Kohlenwasserstoffen. Nach *D. R. P.* 268 277 beeinflussen gewisse Metalle, z. B. Kupfer, Eisen und deren Salze, die Ausbeute in günstigem Sinne.

Während unter Atmosphärendruck aus einem Gasgemisch von 5,3% CO, 18,3% CH_4, 33,7% H_2 und 42,7% N_2 im Hochspannungslichtbogen 16—17 *g* HCN je 1 *kWh* entstehen, will die *Scheideanstalt* (*D. R. P.* 360 891) mit 1,6 *Atm.* die Ausbeute auf 21 *g* HCN je 1 *kWh* erhöhen.

Bei der Darstellung von Blausäure aus Methan und Stickstoff im Hochspannungsbogen, die nach der Gleichung:



$$2\,CH_4 + N_2 = 2\,HCN + 3\,H_2$$

verläuft, entsteht nach BERTHELOT (*A.* **150**, 60) und nach HOYERMANN (*Chem.-Ztg.* **26**, 70) viel Ruß, der die Reaktion stört. MOSCICKI (*Ztschr. Elektrochem.* **17**, 877) hat gefunden, daß durch starke Verdünnung des Methans mit Stickstoff sich die Rußabscheidung vermeiden läßt. Er benutzte ein Gemisch von 20% CH_4, 10% H und 70% N und arbeitete im Lichtbogen mit 4200 *V* Wechselstrom. Die höchste Konzentration betrug 19% HCN, so daß das Methan quantitativ in Blausäure übergeführt wurde. LIPINSKI (*D. R. P.* 285 931) arbeitet mit Ölgas und Stickstoff.

Die Herstellung von Blausäure aus elementarem Stickstoff im elektrischen Lichtbogen hat nun auch praktische Anwendung gefunden, u. zw. in der A. G. AZOT, Bory. Hier wird nach dem Verfahren von MOSCICKI (*D. R. P.* 174 564) ein Gemisch von Erdöldämpfen und Stickstoff durch einen kreisenden Lichtbogen geblasen und die in den austretenden Gasen enthaltene Blausäure auf Ferrocyanide, s. S. 486, verarbeitet. Das Verfahren arbeitet recht gut, und die benutzten Lichtbogenöfen sind die gleichen, wie sie zur Herstellung von Salpetersäure (s. d.) nach dem Verfahren von MOSCICKI dienten.

Auch die *Ciba* stellt Blausäure und weiterhin Cyanide aus elementarem Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff bzw. zweckmäßigen Kohlenwasserstoffen im großen her. Sie benutzt dazu das eigenartige Kreislaufverfahren, welches im *D. R. P.* 406 200 (H. Andriessens und *Ciba*) beschrieben ist, in Verbindung mit dem elektrischen Flammbogen als Wärmequelle. Dieses Kreislaufverfahren, das sich für die Durchführung endothermer Gasreaktionen im allgemeinen eignet, so unter anderm auch für die Spaltung von Methan und anderen Kohlenwasserstoffen zwecks Gewinnung von Acetylen, ermöglicht, das Arbeiten in der heißkalten Röhre (Saint-Claire-Deville) ins Großtechnische zu übertragen. Der Lichtbogen brennt dabei in einer verhältnismäßig kühlen Umgebung, was unter anderm den Energieverbrauch günstig beeinflußt und andererseits die beim Arbeiten mit Kohlenwasserstoffen gewöhnlich auftretende, sehr lästige Rußbildung vollständig zu unterdrücken gestattet (vgl. auch H. Andriessens, *Chem.-Ztg.* **52**, 941 [1928]).

Häufiger als aus Stickstoff hat man aus Ammoniak Blausäure darzustellen versucht. Bei der Nachprüfung der Arbeiten von Clouet und Langlois, die auf der Reaktion von Ammoniak mit Holzkohle beruhen, fand Bergmann (*Journ. f. Gasbel.* **1896**, 117 ff.), daß beim Überleiten ammoniakhaltigen Leuchtgases über glühende Holzkohlen bei 1100° über 50% des Ammoniak-Stickstoffs in HCN umgewandelt werden konnten, rund 20% NH_3 blieben unzersetzt; die Cyanbildung war abhängig von der Berührungsdauer zwischen Holzkohle und Ammoniak, mit der sie anstieg. Die Reaktion geht über Cyanammonium. Nascierender Kohlenstoff setzte die Cyanbildung herab, wenn die Temperatur nicht erhöht wurde. Denis Lance (*Compt. rend. Acad. Sciences* **124**, 819, s. auch *D. R. P.* 100 775) wiederholte die Versuche und erzielte viel höhere Ausbeuten als Bergmann. Er leitete NH_3 über Holzkohle bei etwa 1000—1100° und beobachtete, daß hierbei 25% des angewandten NH_3 in Cyanammonium umgewandelt wurden. Als er das NH_3 mit H_2 und N_2 verdünnte, erzielte er bei einem Gemisch von 2 Tl. NH_3 + 5 Tl. N_2 + 50 Tl. H_2 180% Ammoniumcyanid, berechnet auf das vorhandene NH_3, und schloß daraus, daß auch der elementare N_2 gebunden wurde. Die letzteren Angaben erscheinen zweifelhaft. Über weitere sehr eingehende Versuche s. Voerkelius (*Chem.-Ztg.* **1909**, 1025, 1078). Er benutzte ein Gemisch von NH_3 und H_2. Die Bildung der Blausäure setzte über 700° ein und stieg mit wachsender Verdünnung und Strömungsgeschwindigkeit. Die höchste erreichbare Konzentration war 4,4% HCN, die bei etwa 1000° erzielt wurde. Die Reaktionsfähigkeit der Holzkohle ließ mit der Zeit nach.

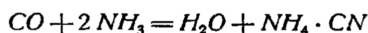
Vorschläge zur praktischen Darstellung der Blausäure aus Ammoniak sind vielfach gemacht worden (Schulte und Sapp, *D. R. P.* 75883; De Lambilly, *D. R. P.* 78573; Lance und De Bourgade, *D. R. P.* 100 775; Woltereck, *D. R. P.* 151 130, 169 032; Beindl, *D. R. P.* 216 264, 254 068, 281 723, 348 208). Roeder und Grünwald (*D. R. P.* 132 999) setzen dem Ammoniak Stickoxydul zu und leiten es dann über hellrot glühende Holzkohle:



$$2\,NH_3 + N_2O + 4\,C = 4\,HCN + H_2O.$$

Die Reduktion von Stickoxyd läßt sich mit günstiger Ausbeute zur Blausäurebildung leiten; nach Elöd und Nedelmann (*Ztschr. Elektrochem.* **33**, 217 [1927]) entstehen aus Stickoxyd und Kohlenwasserstoffen HCN und NH_3. Am leichtesten reagierte Acetylen; als wirksamster Katalysator erwies sich eine Mischung von Al_2O_3 und Quarz im Verhältnis 1 : 1. Durch Temperatursteigerung wurde die Blausäurebildung begünstigt. Trotzdem erscheint die Reaktion praktisch aussichtslos, weil sie an die Reduktion der wertvollen Stickoxyde gebunden ist.

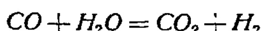
Im Jahre 1841 hat Kuhlmann (*A.* **38**, 62) gezeigt, daß beim Überleiten eines Gemisches von NH_3 und CO über erhitzten Platinschwamm sich das Ammoniumsalz der Blausäure bildet:



$$CO + 2\,NH_3 = H_2O + NH_4 \cdot CN$$

(s. auch Jackson, Northall-Laurie, *Journ. chem. Soc. London* **87**, 433). Die gleiche

Reaktion findet ferner statt, wenn man die Gase durch ein mit Porzellanstückchen gefülltes Rohr bei etwa 1100° leitet (BERGMANN, *Chem. Ztrlbl.* **1896**, I, 803). Die Herstellung von Blausäure nach diesem Verfahren wurde von A. MAILHE und F. DE GORDON (*Bull. Soc. chim. France* [4] **27**, 737 [1918]) wieder aufgenommen, welche beobachteten, daß die Umsetzung von NH_3 und CO unter Benutzung von Aluminiumoxyd als Katalysator zwischen 450 und 550° erfolgte, während mit Thoroxyd schon bei 410—450° eine quantitative Umsetzung des Kohlenoxydes durchgeführt werden kann. Das Verfahren, das sicherlich großes technisches Interesse beansprucht, ist in den letzten Jahren weiterbearbeitet worden. Im *D. R. P.* 449 730 (*BASF*) und 454 353 (*I. G.*) haben MITTASCH und MICHAEL gezeigt, daß gefälltes $Al(OH)_3$, das durch rasches Erhitzen in den glasartigen Zustand übergeführt wurde, bei 500—600° gut für die Synthese sich eignet (s. auch *E. P.* 220 771, *F. P.* 568 423). Im *D. R. P.* 444 502 der *I. G.* ist die Trennung der gasförmigen HCN von der gleichzeitig entstandenen Kohlensäure durch fraktionierte Kondensation der letzteren als kohlensaures Salz beschrieben. Im *D. R. P.* 460 134 der *I. G.* ist gezeigt, daß zweckmäßig mit einem Überschuß von NH_3 und unter Verwendung von Katalysatoren gearbeitet wird, die keine Wassergaskontakte sind, wodurch die Umsetzung von



$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

vermieden wird und damit die Notwendigkeit einer Trennung der HCN von der CO_2. Im *F. P.* 574 220 (*Schwz. P.* 114 698, 116 151, 116 726, 116 727; *A. P.* 1 610 035) geben G. BREDIG und E. ELÖD an, daß auch seltene Erden sowie Verbindungen des *Ti*, *Mo* u. s. w., Carbide, Silicide als Katalysatoren brauchbar sind, sowie daß die Verwendung eines Schutzgases, wie Wassergas, H_2 oder N_2, die Zersetzung des NH_3 verhindert. Im *F. P.* 574 055, *E. P.* 207 830 der *Scheideanstalt* werden Metalloxyde, die auf aktiver Kohle niedergeschlagen sind, benutzt und die Umsetzung von NH_3 mit CO unter Druck vorgenommen. Hingewiesen sei ferner noch auf die Umwandlung von Methylformiat und Ammoniak in Blausäure durch Überleiten über aktiviertes Al_2O_3 bei etwa 260° (*I. G.*, *D. R. P.* 460 613; *Schw. P.* 115 702, 118 151; *E. P.* 254 787), wobei 95% d. Th. an NH_4CN entstehen. Auch Formamid oder Ammoniumformiat lassen sich an Stelle von Methylformiat benutzen (*BASF*, *F. P.* 576 392 und 606 843; ferner *F. P.* 617 953 und *E. P.* 269 166 [1927] der *I. G.*; ferner ROESSLER & HASSLACHER CHEMICAL CO., New-York, *A. P.* 1 608 700).

Eine gewisse Bedeutung hatte bis vor kurzem die Umwandlung von Aminen in Blausäure. WÜRTZ (*Ann. Chim.* [3] **30**, 454) hatte gefunden, das z. B. Methylamin beim Durchleiten durch glühende Röhren in Cyanwasserstoff zerfällt. Auf dieser Reaktion fußt das *D. R. P.* 9409 von ORTLIEB und MÜLLER, nach welchem technisches Trimethylamin durch glühende Schamotteretorten geleitet und dadurch unter Abscheidung von Blausäure gespalten wird. Wegen der kostspieligen Isolierung des Trimethylamins wurde das bereits praktisch betriebene Verfahren (WILLM, *Bull. Soc. chim. France* **41**, 449) wieder verlassen. Die Hauptreaktion verläuft nach VOERKELIUS (*Chem.-Ztg.* **1909**, 1090) gemäß der Gleichung



$$N(CH_3)_3 = HCN + 2\,CH_4.$$

REICHARDT und BUEB (*D. R. P.* 86913, 87725, 113 530, 181 508; *E. P.* 7171 [1895]; *F. P.* 246 282, 296 793, 367 502; *A. P.* 607 881, 720 402) haben das Verfahren dadurch in eine wirtschaftliche Form gebracht, daß sie auf den Rohstoff des Trimethylamins zurückgingen, nämlich auf die Gase und Dämpfe, die man bei der Destillation von Melasseschlempe erhält. Die Schlempe enthält etwa 4% Stickstoff in Gestalt von Betain u. dgl., und diese Stickstoffverbindungen spalten sich bei der Destillation in Ammoniak und niedere Amine. Im praktischen Betriebe destilliert man Schlempe von 40° *Bé* in Mengen von 180 *kg* aus liegenden Retorten bei 700—800° in Zeit von 3—4^h ab, sammelt den Teer in einer Vorlage und führt die Gase durch feuerfeste Kanäle, die auf 1000° und darüber erhitzt sind.

Ein Destillationsofen für Schlempe ist in den Abb. 131—133 dargestellt. Abb. 131 zeigt den Längsschnitt, Abb. 132 den Querschnitt und Abb. 133 einen Schnitt durch den Überhitzer. Zwischen der Feuerung *i* und dem ersten Zug k_1 befindet sich ein Kanalsystem mit Eingang *c* und Ausgang c_1, das auf etwa 1000° erhitzt wird. Über k_1 sind mehrere Retorten *d* angebracht, die zur

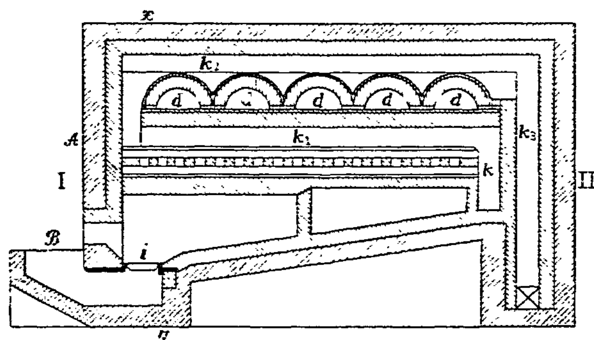


Abb. 131. Cyanisierungsofen für Schlempegase nach BUEB (Längsschnitt).

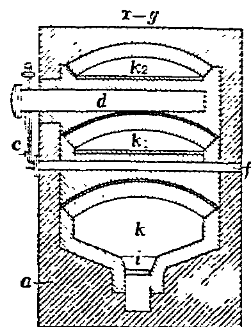


Abb. 132. Cyanisierungsofen für Schlempegase nach BUEB (Querschnitt).

Destillation der Schlempe dienen. Die Schlempegase sammeln sich erst in einer in der Abbildung nicht dargestellten Vorlage, geben ihren Teer ab und treten dann durch *c* in den Überhitzer ein. In der Praxis hat es sich als bequemer erwiesen, den Überhitzer nicht in den Ofen einzubauen, sondern ihn für sich als Gitterschachtofen (Abb. 134) zu errichten und mittels Generatorgases zu heizen. Das Heizgas tritt vom Generator *A* aus durch *B* oben in den Schacht *C* ein, wird hier verbrannt und zieht durch *D* und *E* ins Freie. Ist die erforderliche Temperatur erreicht, so schaltet man den Gaserzeuger ab und läßt von *F* her die Schlempegase eintreten, die den Weg *D C B G* nehmen.

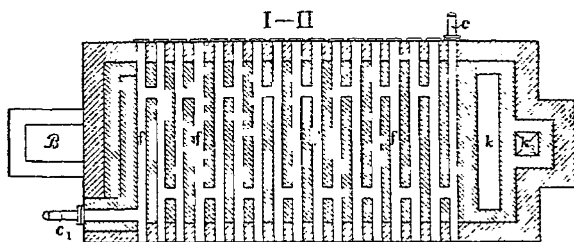


Abb. 133. Cyanisierungsofen für Schlempegase nach BUEB (Schnitt durch das Kanalsystem).

Nach der Cyanisierung werden die Gase mit 20%iger Schwefelsäure von Ammoniak, mit *konz.* Natronlauge von Blausäure befreit und zu Feuerungszwecken benutzt. Die Destillationsgase enthalten vor der Cyanisierung Wasserdampf, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan, schwere Kohlenwasserstoffe, Stickstoff, Ammoniak und niedere Amine. In cyanisierten Gasen fand OST (*Ztschr. angew. Chem.* **1906**, 609) 7% *HCN*, 7% NH_3, 8% Kohlenwasserstoffe, 12% H_2, 18% *CO*, 24% CO_2 und 24% N_2. Bei der Überhitzung scheidet sich viel Kohlenstoff auf den Gittersteinen ab und stört die Wärmeübertragung. Daher wendet man 2 Überhitzer wechselweise an, von denen einer zum Cyanisieren dient, während der andere aufgeheizt wird; beim Aufheizen verbrennt der Kohlenstoff und unterstützt die Heizung. Der Schlempeteer wird unter teilweiser Verbrennung ebenfalls vergast, und auch diese Gase werden der Cyanisierung unterworfen.

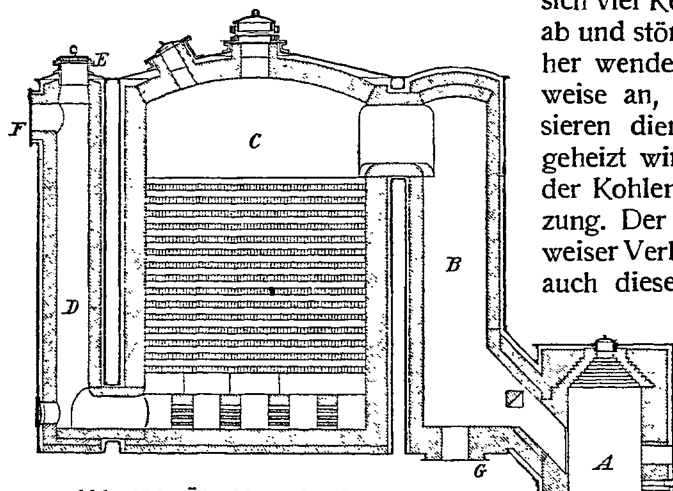


Abb. 134. Überhitzer für Schlempegase.

Da der cyanisierbare Anteil der Schlempegase verhältnismäßig klein ist und infolgedessen eine ganz überflüssige Erhitzung indifferenter Stoffe stattfindet,

wurden später die cyanisierbaren Anteile von den indifferenten durch Kühlung und durch Waschung mit dem erhaltenen Kondensat getrennt. Das Kondensat treibt man in Kolonnenapparaten bei einer unter dem *Kp* des Wassers liegenden Temperatur ab. Auf diese Weise erhält man die cyanisierbaren Anteile in *konz.*, wasserfreier Form und erzielt beim nunmehrigen Überhitzen eine vollständige Cyanisierung. Vom Stickstoff der Schlempe gewinnt man $^1/_4$ als Blausäure und $^1/_4$ als Ammoniak; der Rest geht als elementarer Stickstoff verloren. S. auch „SCHLEMPE", *D. R. P.* 181508, 232615; *Scheideanstalt, D. R. P.* 255440, 259501; 412924; MÜHLERT, *D. R. P.* 339302. Heute wird in Deutschland nur noch in einer Anlage Schlempe vergast.

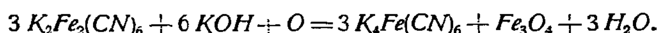
Fast aus sämtlichen Cyanverbindungen läßt sich Cyanwasserstoff mehr oder weniger leicht darstellen. Die Cyanalkalien und -erdalkalien geben ihn beim Behandeln mit Mineralsäuren quantitativ ab; über die Verwendung von Kohlensäure zur Zersetzung s. *E. P.* 226699 [1924] von F. VON BICHOWSKY und J. HARTHAN. Um wasserfreie Blausäure darzustellen, läßt man nach WADE und PANTING (*Proceed. Chem. Soc.* **190**, 49 [1897/98]) ein Gemisch von *konz.* Schwefelsäure mit Wasser im Verhältnis 1 : 1 auf hochprozentiges Stückcyankalium tropfen. Über eine Abänderung s. P. MANICKE, *Chem.-Ztg.* **50**, 333 [1926]. Zum Auffangen und Aufbewahren kann man sich eines Apparats bedienen, der die Berührung der Säure mit der Luft verhindert und den Experimentator schützt (W. STEINKOPF, *Chem.-Ztg.* **34**, 1319 [1910]). Auch die Cyanerdalkalien, die man bei der Bindung des atmosphärischen Stickstoffs gewinnt, pflegt man mit solchen Säuren zu zersetzen, um dann die Blausäure zur Darstellung von Cyanalkalien zu benutzen. Kalkstickstoff, $CaCN_2$, gibt mit Wassergas bei Rotglut Blausäure unter gleichzeitiger Rückbildung von CaO (*D. R. P.* 417018).

Ferrocyansalze ergeben bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure ebenfalls Blausäure (L. GATTERMANN, *A.* **357**, 318 [1907]); doch kann man ohne weiteres nur die Hälfte derselben gewinnen, da die Reaktion nach folgender Gleichung verläuft:



$$2\,K_4Fe(CN)_6 + 3\,H_2SO_4 = 6\,HCN + K_2Fe_2(CN)_6 + 3\,K_2SO_4.$$

Es entsteht also schwerlösliches $K_2Fe_2(CN)_6$, das sog. Everittsalz, als Nebenerzeugnis die Hälfte des Cyans bindend. Dies kann man nach ERLENMEYER durch Kochen mit Natronlauge wieder in lösliches Ferrocyanalkali verwandeln; doch ist die Umsetzung unvollständig. Nach GROSSMANN (*E. P.* 36 und 4513 [1903]; *D. R. P.* 150551, 153358, 156397) gelingt die vollständige Umwandlung nur bei gleichzeitiger Oxydation. Man trennt den Niederschlag von der Sulfatlösung, neutralisiert ihn mit Soda, setzt die berechnete Menge Alkalihydroxyd nebst 5% Überschuß hinzu und erhitzt unter Durchleiten von Luft, bis alles gelöst ist:



$$3\,K_2Fe_2(CN)_6 + 6\,KOH + O = 3\,K_4Fe(CN)_6 + Fe_3O_4 + 3\,H_2O.$$

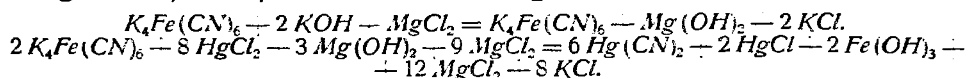
Statt des Alkalihydroxyds kann man auch Carbonat verwenden. Will man in saurer Lösung arbeiten, so erhitzt man das Everittsalz mit Salpetersäure, Chromsäure, Eisenchlorid, Eisenoxydsulfat u. dgl. unter Durchleiten von Luft, bis alles in Berlinerblau verwandelt ist. Dies schließt man mit Alkali in bekannter Weise auf und behandelt die Lösung zur Blausäuregewinnung wieder mit Schwefelsäure.

FELD (*D. R. P.* 141024) führt die Eisencyanverbindungen durch Kochen mit Quecksilberchlorid in Cyanquecksilber über und zersetzt dieses durch Erhitzen mit Salzsäure oder Schwefelsäure unter Abscheidung des gesamten Cyans in Form von Blausäure. Das Verfahren läßt sich sowohl auf lösliche wie unlösliche Verbindungen des Ferri- und Ferrocyans anwenden; für Berlinerblau verläuft die Reaktion z. B. folgendermaßen:



$$2\,Fe_7(CN)_{18} + 24\,HgCl_2 = 14\,FeCl_3 + 18\,Hg(CN)_2 + 6\,HgCl.$$

Sie geht jedoch schneller vonstatten, wenn lösliche Verbindungen vorliegen. Alkalische Massen säuert man zuvor an oder versetzt sie besser mit einem Überschuß von Magnesium-, Zink-, Tonerde- oder Mangansalz:



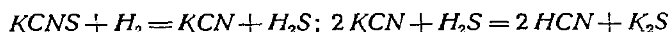
$$K_4Fe(CN)_6 + 2\,KOH + MgCl_2 = K_4Fe(CN)_6 + Mg(OH)_2 + 2\,KCl.$$
$$2\,K_4Fe(CN)_6 + 8\,HgCl_2 + 3\,Mg(OH)_2 + 9\,MgCl_2 = 6\,Hg(CN)_2 + 2\,HgCl + 2\,Fe(OH)_3 + 12\,MgCl_2 + 8\,KCl.$$

Man erhitzt das Gemisch der verschiedenen Substanzen zum Sieden und zerlegt es nach vollendeter Umsetzung mit der berechneten Säuremenge.

Die von Blausäure befreite Flüssigkeit behandelt man mit Chlorkalk, scheidet dann das Eisen durch Zusatz von Oxyden, Hydroxyden oder Carbonaten des Magnesiums oder Calciums ab und läßt die quecksilberchloridhaltige Flüssigkeit wieder in den Betrieb zurückkehren. Nach *D. R. P.* 162362 soll die Abscheidung des Eisens und seine Trennung von der Lösung vor dem Zersetzen des Quecksilbercyanids stattfinden.

Da sich bei der Verarbeitung von Ferrocyanalkalien nach dem beschriebenen Verfahren die Lösung allmählich mit Alkalisalzen anreichert, empfiehlt FELD im *D. R. P.* 147579, Ferrocyanerdalkalien zu benutzen, die mit der verwendeten Säure unlösliche Salze bilden. Nach *D. R. P.* 217272 werden die Metallcyanide (aber nicht die der Alkalien und alkalischen Erden) mit Säuren oder säureabspaltenden Salzen zusammen derart in gesättigtem Wasserdampf erhitzt, daß die Reaktionsmasse nicht mit Wasser bedeckt ist. Die Säuremenge kann dann geringer sein, als der freizumachenden Blausäure entspricht.

Rhodansalze spalten Blausäure ab, wenn sie bei 600° mit Wasserstoff behandelt werden; doch erhält man dabei nur 20% des Cyans. Der Rest bleibt, an die Base gebunden, im Rückstand, da der Vorgang nach folgenden beiden Reaktionen verläuft:



$$KCNS + H_2 = KCN + H_2S;\quad 2\,KCN + H_2S = 2\,HCN + K_2S$$

(*D. R. P.* 404959 der GES. F. KOHLENTECHNIK).

Für Rhodanverbindungen bestehen in Deutschland wenig Verwendungsmöglichkeiten, weshalb man sie in die wertvolleren Cyanide zu überführen trachtet.

ALT (*B.* 22, 3258) hat gefunden, daß bei der Oxydation von Rhodanwasserstoff mit Salpetersäure das gesamte Cyan als Blausäure frei wird:



$$HCNS + 3\,O + H_2O = HCN + H_2SO_4.$$

Dieses Verfahren haben RASCHEN und BROCK (*D. R. P.* 97896) der Praxis angepaßt (*Ztschr. angew. Chem.* **1899**, 745). DU BOIS oxydiert katalytisch mit Luft bei höheren Temperaturen; *D. R. P.* 410418, 411104.

Eigenschaften und Verwendung der Blausäure.

Wasserfreie Blausäure ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose leichtbewegliche Flüssigkeit vom *spez. Gew.* 0,70583 bei 7° und 0,6969 bei 18° (GAY-LUSSAC). Sie siedet bei +25,65° und schmilzt bei − 14,86° (PERRY und PORTER, *Journ. Amer. chem. Soc.* **48**, 299 [1926]). Der Dampf wiegt 0,969 bei 31° (GAUTIER, *Ann. Chim.* **17**, 103). Blausäure läßt sich in beliebigen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Äther mischen. Die Mischungswärme von 1 *g-Mol. HCN* mit 400 *Mol.* Wasser ist +6,1 *Kcal*; die Bildungswärme des Gases aus den Elementen − 27,5 *Kcal.* Die molekulare Verbrennungswärme der Blausäure beträgt 159,3 *Kcal.*

Blausäure besitzt einen betäubenden, bittermandelartigen Geruch und ist von außerordentlicher Giftigkeit. Nach GRÉHANT (Zentralbl. f. Physiol. **1889**, 477) genügen $^1/_{90909}$ des Blutgewichts zur Tötung eines Hundes. Bezüglich der Giftwirkung s. LAZARCSKI (Jahresbericht d. Anatomie und Physiol. **1881**, 2, 118), SCHÖNBEIN (*Ztschr. Biol.* 3, 140), BECKER (Inaug.-Diss. Berlin 1893). Als Gegenmittel bei Blausäurevergiftung dienen Wasserstoffsuperoxyd (KROHL, Arb. d. Pharmakol. Inst. Dorpat **7**, 131; MERCK, *Ztschr. angew. Chem.* **14**, 675) und Natriumthiosulfatlösung;

erstere zur Magenspülung, letztere zur Einspritzung unter die Haut (LANG, Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmakol. **36**, 75).

Nur in reinem Zustande ist Blausäure beständig, aber sehr oft zersetzt sie sich auch explosionsartig unter Bildung einer schwarzen Masse (PALLACCI, *Chem. Ztrlbl.* **1907**, I, 1403). Um etwas verunreinigte Blausäure haltbar zu machen, wird ein Zusatz von Oxalsäure vorgeschlagen (*D. R. P.* 352 979). Auch durch SO_2, *A*-Kohle, Kieselgur und verschiedene Metalle soll sie sich stabilisieren lassen (*D. R. P.* 435 714, 403 378, 447 913, 443 741; *F. P.* 615 479; *A. P.* 1 577 057, 1 591 899 und 1 591 900). Ferner sind Zusätze von Tri bzw. Acetylentetrachlorid vorgeschlagen (*A. P.* 1 591 842) sowie im *E. P.* 254 747 der *Scheideanstalt* Verbindungen, die hydrolytisch Säure abzuspalten vermögen, wie $SnCl_4$, $CHCl_3$, CCl_4 u. s. w. Bei Gegenwart von Cyankalium und beim Erhitzen im Rohr auf 100° polymerisiert sich Blausäure (GIRARD, *Wagner J.* **1876**, 308). Die Dämpfe zerfallen im glühenden Porzellanrohr in Wasserstoff, Stickstoff und Cyan. An der Luft entzündet, verbrennt Blausäure mit violetter Flamme zu Kohlensäure, Wasser und Stickstoff. Über die explosiven Eigenschaften der Blausäure s. L. WÖHLER und J. F. ROTH, *Chem.-Ztg.* **50**, 761, 781 [1926]. Blausäure und die Metallcyanide zerfallen mit Wasserdampf bei höherer Temperatur unter Bildung von Ammoniak; doch hat die Herstellung dieser Verbindung über die Cyanide kaum wirtschaftliche Aussichten (vgl. CARO, *Chemische Ind.* **50**, 181 [1927]).

Die verdünnte wässerige Lösung der Blausäure wird in der Medizin benutzt, *konz.* Lösungen dienen vielfach zum Töten von Tieren. In Californien wird gasförmige Blausäure schon seit 1886 zum Töten der Schädlinge in Obstbaumpflanzungen verwendet, und diese Methode hat alsbald auch in Spanien, Japan, Südafrika Eingang gefunden. Seit dem Kriege wird sie auch in Deutschland zur Bekämpfung von Ungeziefer (Wanzen, Flöhe) sowie gegen Schadinsekten in Mühlen, Getreidespeichern in großem Maßstabe angewendet (s. Schädlingsbekämpfung). Auch zum Frühtreiben von Früchten soll sich Blausäure gut eignen (J. ESDORN, *Umschau* **30**, 1014 [1926]; S. REID, *Journ. Gaslight* **1904**, Nr. 21/22; HERZOG; *Chem.-Ztg.* **50**, 493 [1926]; HOLTON, *Ind. engin. Chem.* **18**, 931 [1926]). Es werden auch Doppelsalze empfohlen, die mit Wasser leicht Blausäure abspalten, z. B. $ZnCl_2 \cdot 3\,HCN$ (*D. R. P.* 435 989) oder $Ca(CN)_2 \cdot 2\,HCN$ (METZGER, *Ind. engin. Chem.* **18**, 161 [1926]).

Zur Synthese organischer Präparate wird Blausäure hie und da benutzt, so namentlich zur Darstellung von Oxysäuren aus Aldehyden und Ketonen und von aromatischen Aldehyden (*Bayer*, *D. R. P.* 99568; L. GATTERMANN, *B.* **31**, 1149 [1898]; *A.* **357**, 313 [1907]; A. RÖSLER, *D. R. P.* 189 037).

Cyanalkalien. In der Natur kommen Cyanalkalien nicht vor. Sie finden sich, wie bereits früher erwähnt, als Ausschwitzungen im Mauerwerk von Hochöfen; sonst werden sie aber auch in industriellen Anlagen nicht angetroffen.

Für die Darstellung der Alkalicyanide kommen in Frage:

1. Alle bereits unter „Cyanwasserstoff" besprochenen Verfahren; denn die Blausäure wird meist nicht um ihrer selbst willen, sondern zum Zweck der Cyanalkalierzeugung dargestellt. Man absorbiert sie aus den Gasgemischen, die zuvor mittels Schwefelsäure von Ammoniak befreit worden sind, durch Einleiten in *konz.* Kali- oder Natronlauge.

Für ganz reines Cyankalium empfiehlt WIGGERS (*Ztschr. analyt. Chem.* **15**, 448), die Blausäure in eine Lösung von 3 Tl. Kaliumhydroxyd und 1 Tl. 95%igem Alkohol einzuleiten. Das Cyankalium fällt als Krystallmehl aus, wird mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. GUIGNARD und WATRIGANT (*D. R. P.* 243 469) wollen auch in der Technik alkoholische Natronlauge anwenden. RÖDER und GRÜNWALD (*D. R. P.* 132 999, 134 102) nehmen die gasförmige Blausäure mit Alkalicarbonat auf; sie arbeiten mit Pottasche bei 900°, mit Soda bei 700°. Das

entstehende Alkalicyanid schmilzt und fließt aus den Retorten aus. Es wird durch glühenden Koks filtriert und in Formen gegossen. TSCHERNIAC (*D. R. P.* 145748) absorbiert gleichfalls mit Natriumcarbonat, jedoch bei 450°. Nach *D. R. P.* 160637 wird das Gas über blättchenförmiges Natriumhydroxyd bei 200° geleitet. Mit alkalischer Lösung arbeitet beispielsweise die *BASF* (*D. R. P.* 406362); vorhandene Kohlensäure wird als Carbonat gebunden, das durch Ammoniak aus der konzentrierten Cyannatriumlösung vollständig ausfällt, so daß die entstehende Cyanidlösung sodafrei ist.

2. Versuche, Cyanalkalien aus dem Stickstoff der Luft mittels anorganischer Basen und Kohle darzustellen, sind bereits 1843 von POSSOZ und BOISSIÈRE (*Dinglers polytechn. Journ.* **107**, 444 [1848]) in größerem Maßstabe durch Behandeln von Holzkohle, die mit Kalilauge oder Pottaschelösung getränkt war, in senkrechten Retorten mit Rauchgasen bei Weißglut ausgeführt worden, nachdem schon 1828 DEFOSSES die Bildung von Cyanid aus Stickstoff und mit Alkali durchtränkter, glühender Kohle beobachtet hatte (*Ann. Chim. et Phys.* **38**, 158 [1828]). Das Verfahren mußte nach vierjährigem Betriebe wegen mangelnden Absatzes und zu hoher Produktionskosten wieder aufgegeben werden.

1860 erfuhr der Prozeß einen wesentlichen Fortschritt durch die Entdeckung von MARGUERITTE und DE SOURDEVAL (*Compt. rend. Acad. Sciences* **50**, 1100 [1860]; *Dinglers polytechn. Journ.* **157**, 73 [1860]), daß Baryt besser reagiert. Die günstigeren Verhältnisse haben vor allem darin ihren Grund, daß der Baryt nicht schmilzt, was die Einwirkung des Stickstoffs erleichtert. Im allgemeinen fällt die Cyanbildungsfähigkeit nach der folgenden Reihe:

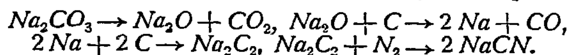


$$Cs \rightarrow Rb \rightarrow K \rightarrow Na \rightarrow Ba \rightarrow Sr \rightarrow Ca.$$

Wenngleich häufig auf das Bariumsalz als Ausgangsmaterial zurückgegriffen wurde (s. Cyanerdalkalien, S. 485), so hat sich doch auch die Cyansynthese aus Alkalien bis in die jüngste Zeit bedeutungsvoll entwickelt. Außer der leichten Schmelzbarkeit der Alkalien waren noch folgende Nachteile zu beseitigen: Verdampfungsverluste, Apparaturverschleiß, geringe Reaktionsgeschwindigkeit. Konnte man letztere erhöhen, dann mußten die Verdampfungsverluste sinken. Schon 1839 hatte LEWIS THOMPSON (*Dinglers polytechn. Journ.* **73**, 281 [1839]) die günstige Wirkung des Eisens erkannt. Erst ALDER (*D. R. P.* 12351 [1880], 18945, 32334) nutzte diese Beobachtung aus. Neben vielen Versuchen von geringer praktischer Bedeutung (s. die vorzügliche Arbeit von BERL und BRAUNE, Fortschritte der Chemie, Physik und Chemie, Bd. 18, H. 4, Berlin 1925) hat BUCHER (*Chem.-Ztg.* **42**, 62 [1918], **44**, 718, 840 [1920]; *D. R. P.* 286086, 329660, 332580, 334145, s. auch die ausführlichen Angaben von WAESER: Die Luftstickstoffindustrie 1922) versucht, das Verfahren in die Technik einzuführen. Es besteht darin, daß ein Gemisch von gleichen Teilen Soda, Koks oder Graphit und Eisenpulver brikettiert wird und in dieser Form in röhrenförmigen eisernen Retorten bei 920° mit dem Stickstoff, dargestellt durch Verbrennung von Kohle an der Luft, reagiert. R. HARA (*Journ. Chem. Ind.*, Tokio, **22** [1919], **23** [1920]) prüfte das BUCHER-Verfahren nach und erhielt mit einem stark aktiven Katalysator eine Ausbeute von über 90%, berechnet auf Soda.

Die von HARA erzielten guten Ausbeuten lassen sich nach Mitteilung von F. ULLMANN auch sehr leicht im halbtechnischen Maßstabe erzielen, wenn man gemäß dem von ihm herrührenden *D. R. P.* 435975 Holzkohle mit einer *konz.* Sodalösung, die etwa 1% Kaliumferrocyanid enthält, tränkt und nach dem Trocknen glüht. Hierbei wird in der Kohle fein verteiltes Eisen gebildet. Durch Azotierung bei etwa 950° konnten in Kilogrammversuchen leicht 90–92% der Soda in $NaCN$ verwandelt werden.

Die Reaktion bei diesem und allen verwandten Prozessen verläuft nach GUERNSEY und SHERMAN (*Journ. Amer. chem. Soc.* **47**, 1932 [1925]) folgendermaßen:



$$Na_2CO_3 \rightarrow Na_2O + CO_2,\ Na_2O + C \rightarrow 2\,Na + CO,$$
$$2\,Na + 2\,C \rightarrow Na_2C_2,\ Na_2C_2 + N_2 \rightarrow 2\,NaCN.$$

Es sei auch auf die Beobachtung von A. STÄHLER (*B.* **49**, 2292 [1916]) hingewiesen, daß Soda, Stickstoff und Kohle im elektrischen Druckofen bei etwa 60 *Atm.* zu 95% Alkalicyanid ergeben und daß aus Ätzbaryt ausschließlich Bariumcyanid entsteht. Vgl. ferner *Ind. engin. Chem.* **18**, 243, sowie die Arbeiten von INGOLD und WILSON, *Journ. chem. Soc. London* **121**, 2278.

An Stelle von Soda und Koks kann man nach CHICKERING (*Chem. metallurg. Engin.* **31**, 967 [1924]; *Chem. Trade Journ.* **76**, 40 [1924]) eingedampfte Kochlauge aus der Papierfabrikation benutzen; dabei entsteht als Nebenprodukt Entfärbungskohle.

Bezüglich Apparatur s. *D. R. P.* 87780, 402266, 407724 sowie J. G. THOMPSON, *Chem. metallurg. Engin.*, s. ferner die Arbeiten von FOWNES, *Journ. prakt. Chem.* **26**, II, 412 [1842]; KÜHLING, *B.* **40**, 310 [1907]; HAUFE und v. SCHWARZE, *Stahl u. Eisen* **48**, 201 [1928]. Ob das Verfahren von BUCHER überhaupt im Dauerbetrieb durchgeführt wurde, erscheint höchst fraglich (*Chemische Ind.* **1919**, 245).

Beim THORSELL-Verfahren, das in einer größeren Versuchsanlage der A. B. KVÄFVE INDUSTRIE in Bohus bei Göteburg während einer langen Reihe von Jahren unter Aufwendung von sehr großen Mitteln ausgearbeitet wurde, erfolgte die Erhitzung der agglomerierten Mischung von Soda, Holzkohle und Eisenschwamm im elektrischen Widerstandsofen (durchgebildet von A. R. LINDBLAD, *D. R. P.* 293904; THORSELL, *Ztschr. angew. Chem.* **33**, 239, 245, 251 [1920]). THORSELL vermied durch diese Anordnung die bisher benutzten, großem Verschleiß ausgesetzten Azotierungsröhren und konnte auch die Reaktionstemperatur durch die Art der Zuleitung, Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffes sehr gut regeln. Zu einem regelrechten Betrieb, wobei aus dem Cyanid Ammoniak erzeugt werden sollte, ist es aber nie gekommen.

Die einzige Anlage, wo die Herstellung von Cyaniden aus Soda, Holzkohle, Stickstoff und einem Eisenkatalysator z. Z. noch in größerem Maßstabe durchgeführt wird, ist die N. V. STICKSTOFFBINDINGSINDUSTRIE NEDERLAND in Dordrecht, Holland. Das Verfahren hatte L. HAMBURGER durchgebildet, und es war 1918 beabsichtigt, Ammoniak aus dem Natriumcyanid herzustellen (vgl. WAESER, Luftstickstoff-Industrie, S. 190). Hierzu kam es aber nicht, sondern es wurde nur Kalium- und Natriumferrocyanid gewonnen.

Ob die CALIFORNIA CYANIDE CO. in Ludaly bei Los Angeles wirklich 8 *t* täglich nach diesem Verfahren herstellt, erscheint zweifelhaft.

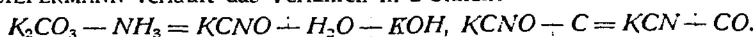
Es ist kaum anzunehmen, daß dieser Art der Cyanidherstellung noch großtechnische Bedeutung zukommen wird. Selbst wenn die Materialfrage für die Azotierungsapparate restlos gelöst wäre, so wird dieses Verfahren heute bestimmt nicht mehr für die Fixierung des Luftstickstoffes (Herstellung von NH_3 durch Verseifung) in Frage kommen (s. dagegen B. WAESER, Metallbörse **16**, 2073). Die KALIINDUSTRIE-A.-G., Kassel, die z. B. das THORSELLsche Verfahren erworben (*Chem.-Ztg.* **51**, Nr. 49, S. 45), hat die technische Durchführung aufgegeben.

3. Statt vom Stickstoff kann auch vom Ammoniak ausgegangen werden, eine Reaktion, die bereits SCHEELE bekannt war. Sie läßt sich nach READMAN (*Journ. Soc. chem. Ind.* **8**, 757) am besten derart ausführen, daß man Holzkohle mit Pottaschelösung tränkt und bei Rotglut mit Ammoniak behandelt. Es läßt sich dann eine quantitative Umsetzung des Ammoniaks in Cyan erzielen.

Das erste Patent (38012) darauf ist von SIEPERMANN entnommen worden und besagt, daß man Gemische von Alkali und Holzkohle bei dunkler Rotglut mit Ammoniak behandelt, wobei Alkalicyanat entsteht, das dann bei heller Rotglut zu Cyanid reduziert wird. SIEPERMANN, GRÜNEBERG und FLEMMING verwenden nach *D. R. P.* 51562 dazu den in Abb. 135 dargestellten Ofen. Er enthält mehrere Retorten *a a*, die mit ihrem oberen Teil in einem geschlossenen Rumpf *f* endigen, der zur Einführung der Beschickung dient. Die Retorten stehen in der Feuerung *b* und endigen unten im Kühlkasten *d*. Das Unterteil a_1 der Retorten wird auf helle Rotglut, der über der Zunge *h* befindliche Teil a_2 auf dunkle Rotglut erhitzt. Die Abgase wärmen die frische Beschickung im Drehrohr *J* vor. Das Ammoniakzuführungsrohr *k* ist in der Stopfbüchse *l* verschiebbar und wird

soweit in die Retorte eingeführt, daß das Ammoniak an der Übergangsstelle zwischen heller und dunkler Rotglut austritt. Die Reaktionsgase Kohlenoxyd und Wasserdampf ziehen durch *i* ab. Die Retortenbeschickung besteht aus Holzkohleklein und Alkalicarbonat und wird ununterbrochen durch die Retorten geführt und bei *d* abgezogen. Das Cyanalkali gewinnt man aus dem Reaktionsprodukt durch Auslaugen mit Wasser, das nach *D. R. P.* 133 259 unter Luftabschluß auszuführen ist. Die Ausbeute ist am besten, wenn das Oberteil der Retorte dunkelrot glüht.

Nach SIEPERMANN verläuft das Verfahren in 2 Stufen:



$$K_2CO_3 + NH_3 = KCNO + H_2O + KOH, \quad KCNO + C = KCN + CO.$$

Es tritt also ausschließlich Kaliumcyanat als Zwischenprodukt auf.

PFLEGER (nach RÖSSLER, Cyan, Berlin 1903) erklärt den Ursprung des Kaliumcyanids dagegen durch intermediäre Bildung von Kaliumcyanamid:



$$2\,KCNO = K_2N_2C + CO_2, \quad K_2N_2C = KCN + K + N \text{ und } K_2N_2C + C = 2\,KCN.$$

Das Auslaugen des Reaktionsproduktes sucht BEILBY (*D. R. P.* 74554; *E. P.* 4820 [1891]) dadurch zu vermeiden, daß er das Ammoniak durch ein geschmolzenes Gemisch von Alkalicarbonat und Alkalicyanid leitet, das fein verteilte Kohle enthält. Um die Temperatur recht niedrig zu halten, mischt er 20 Tl. Cyankalium mit 50–60 Tl. Pottasche und 20–25 Tl. Kohlenstoff; das Ammoniak läßt er entweder in der Schmelze aufsteigen oder leitet es über die mit großer Oberfläche ausgebreitete Schmelze. In dem Maße, wie die Flüssigkeit der Schmelze durch Cyanidbildung zunimmt, wird frisches Gemisch zugesetzt, bis das Gefäß gefüllt ist. Das fertige Cyanid läßt man absitzen, filtriert es und gießt es in Formen. Die Abgase des Ofens werden zur Verdichtung der mitgeführten Cyaniddämpfe durch eine Kühlkammer geführt.

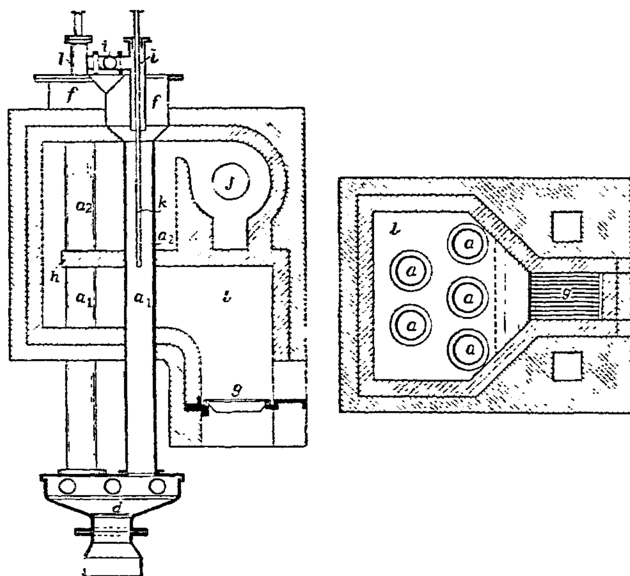


Abb. 135. Cyanofen nach SIEPERMANN.

SIEPERMANNS Verfahren wird von VORSTER & GRÜNEBERG, Staßfurt, ausgeführt und dasjenige BEILBYS wahrscheinlich noch von THE CASSEL GOLD EXTRACTING CO., Glasgow.

Bezüglich verschiedener technischer Einzelheiten sei auf die Liste der *D. R. P.* S. 501 verwiesen.

4. Vorteilhafter als die Anwendung von Alkaliverbindungen ist allem Anschein nach diejenige von Alkalimetallen zur Cyaniddarstellung aus Ammoniak. Sie ist von CASTNER zuerst vorgeschlagen worden und wurde von der *Scheideanstalt* in die Praxis eingeführt (*D. R. P.* 90999, 124 977, 126 241, 148 045, 149 678, 223 027, 227 780; *E. P.* 12218 [1894]; *F. P.* 239 643).

Den Vorteil der Verwendung von Alkalimetall hatte man übrigens auch bei den unter 2. angegebenen Vorgängen erkannt: *D. R. P.* 91814, 94493, 227 320, 286 086.

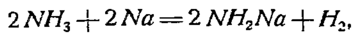
Nach CASTNER führt man das Verfahren in 2 Arbeitsgängen aus. Im ersten Gange wird aus Natrium und Ammoniak Natriumamid dargestellt, im zweiten läßt man das Amid über glühende Holzkohle fließen, wobei es unter Kohlenstoffaufnahme in Cyanid übergeht.

Zur Herstellung des Amids dient der in Abb. 136 dargestellte Ofen, dessen Retorte in Abb. 137 im Schnitt nach I–II, in Abb. 138 im Schnitt nach III–IV wiedergegeben ist. Die Retorte besteht aus Gußeisen und enthält eine Anzahl Scheidewände *C*, die in die Flüssigkeit (Natrium) eintauchen, aber abwechselnd Aussparungen (s. Abb. 137) besitzen, so daß ein an einem Ende der Retorte eingeleitetes Gas auf seinem Wege zum anderen Ende im Zickzack über die Flüssigkeitsoberfläche strömen muß. Ferner sind auf den Boden der Retorte Wände *g*, g_1 und *h* aufgesetzt, die den Flüssigkeitsstand regeln. Man wärmt die Retorte auf 300–400° an, füllt sie bei *n* mit trockenem Ammoniakgas, das bei *f* wieder austritt, beschickt dann von *d* her mit geschmolzenem Natrium, bis dieses bei *j* ausfließt, und leitet nun Ammoniakgas ein, bis das Verhältnis $NH_3 : Na = 17 : 23$ erreicht ist. Das entstehende Natriumamid sinkt zu Boden, fließt durch Löcher in der Scheidewand *g* nach *h* und fällt über *h* nach *j* ab, um dort die Retorte zu verlassen. *e* dient zum Regulieren des

Zuflusses von Natrium und *k* zum Entleeren der Retorte. Aus der Retorte fließt das Amid in das Rohr *d* eines Schachtofens *a* (Abb. 139), der mit Holzkohle durch *c* gefüllt und von *b* aus auf dunkle Rotglut erhitzt ist. Während der Berührung mit der Holzkohle nimmt es Kohlenstoff auf, gibt Wasserstoff ab (der bei *f* entweicht) und geht in Cyanid über, das bei *e* den Ofen verläßt.

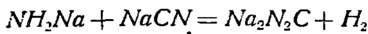
Spätere Studien haben ergeben, daß der Vorgang in 3 Stufen zerfällt: 1. Bildung von Natriumamid. 2. Aufnahme von Kohlenstoff unter Entstehung von Natriumcyanamid. 3. Nochmalige Aufnahme von Kohlenstoff unter Cyanidbildung.

Zuerst stellt man in bekannter Weise Natriumamid dar:



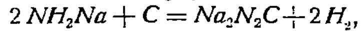
$$2\,NH_3 + 2\,Na = 2\,NH_2Na + H_2,$$

schmilzt dieses darauf mit Cyannatrium oder fein verteiltem Kohlenstoff, wobei Natriumcyanamid entsteht:



$$NH_2Na + NaCN = Na_2N_2C + H_2$$

oder



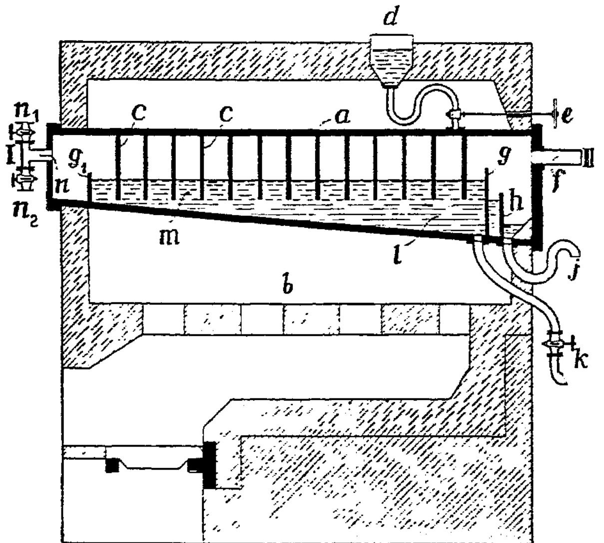
$$2\,NH_2Na + C = Na_2N_2C + 2\,H_2,$$

und schmilzt das Natriumcyanamid bei 750—800° mit Kohlenstoff:

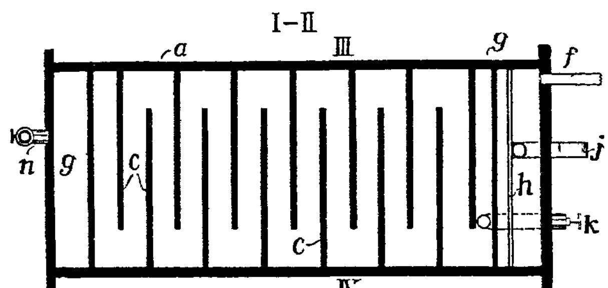


$$Na_2N_2C + C = 2\,NaCN.$$

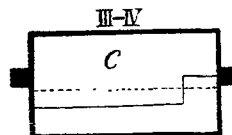
Man führt das Verfahren nach *D. R. P.* 148 046 derart durch, daß man erst bei möglichst niedriger Temperatur das Amid erzeugt, darauf das Cyanamid unter allmählicher Steigerung der Temperatur von 300—600° darstellt und schließlich die Cyanbildung bei 700—800° vornimmt, ohne das Schmelzgefäß zu wechseln. Das Verfahren hat Bedeutung gewonnen, da es unmittelbar sehr reines Cyanid liefert. Ein sehr großer Teil des Bedarfes wird darnach hergestellt.



Längsschnitt.



Schnitt durch die Retorte nach I—II.



Schnitt durch die Retorte nach III—IV.

Abb. 136—138. Natriumamidofen nach CASTNER.

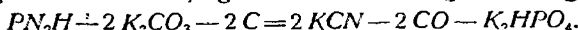
Statt festen Kohlenstoff anzuwenden, kann man auch flüchtige Verbindungen desselben in die Schmelze einleiten (*D. R. P.* 149 678). Man schmilzt z. B. 200 *kg* Natrium, leitet bei 400° ein Gemisch von 34 *Gew.-Tl.* Ammoniak und 13 *Gew.-Tl.* Acetylen in raschem Strom hindurch und steigert die Temperatur allmählich auf 550°. Nach 12 h ist alles in Natriumcyanamid verwandelt. Dann unterbricht man die Ammoniakzufuhr, erhitzt auf 750—800° und führt die berechnete Menge Kohlenstoff bzw. Acetylen ein. Nach *D. R. P.* 223 027 wird in das hocherhitzte Natrium Trimethylamin, gegebenenfalls mit Ammoniak gemischt, eingeleitet. Mischt man kein Ammoniak zu, so muß der Schmelze zum Verhindern der Kohlenstoffabscheidung Natriumcyanamid zugesetzt werden.

Ähnliche Verfahren haben auch HORNIG (*D. R. P.* 81769) und SCHNEIDER empfohlen.

Hierher gehört noch ein anderer Vorschlag, nach dem Cyanide bei gewöhnlicher Temperatur hergestellt werden sollen. ASHCROFT empfiehlt im *D. R. P.* 256 563, Chloride, Bromide, Jodide, Sulfide oder Hydroxyde der Alkalien bei Gegenwart von Ammoniak und Kohlenstoff in einer Doppelzelle derart zu elektrolysieren, daß die Kathode der ersten Zelle nach Aufnahme des Alkalimetalls zur Anode der zweiten wird; der Elektrolyt der zweiten Zelle ist dann Cyanamid oder Cyanid.

5. Auch andere Stickstoffverbindungen sind mehrfach an Stelle des Ammoniaks vorgeschlagen worden, jedoch ohne praktische Bedeutung zu erlangen.

So empfiehlt NEWTON bereits im *E. P.* 9985 [1843], die Bleikammergase zu reinigen und über ein glühendes Gemisch von Holzkohle und Pottasche zu leiten. VIDAL (*D. R. P.* 95340) will ein Gemisch aus 19 *kg* Pottasche und 1,5 *kg* Kohlenstoff bei Rotglut mit 6 *kg* Phospham behandeln:



$$PN_2H + 2\,K_2CO_3 + 2\,C = 2\,KCN + 2\,CO + K_2HPO_4.$$

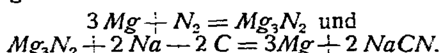
Nach dem Vorschlag der CHEMISCHEN FABRIKS-A.-G., Hamburg (*D. R. P.* 81237), wird Carbazol, $C_{12}H_6N$, mit Kaliumhydroxyd bei 260—280° geschmolzen und darauf das Carbazolkalium unter Zusatz von Alkalicarbonat allmählich auf Rotglut erhitzt. Man gewinnt auf diese Weise 50% des Carbazolstickstoffs als Cyanid.

Nitride werden ebenfalls oft als Ausgangsstoff für die Cyanalkaligewinnung empfohlen. SCHMIDT (*D. R. P.* 176030) erhitzt Magnesiumnitrid mit Soda und Kohle:



$$Mg_3N_2 + Na_2CO_3 + C = 2\,NaCN + 3\,MgO.$$

Hat die Reaktion eingesetzt, so verläuft sie unter Erglühen und braucht nicht weiter durch äußere Wärmezufuhr unterstützt zu werden. Man soll an Stelle des fertigen Nitrids auch Magnesium anwenden können, indem man dieses im Gemisch mit Soda und Kohlenstoff im trockenen Stickstoffstrom erhitzt. Ferner läßt sich nach *D. R. P.* 180118 die Soda durch metallisches Natrium ersetzen, und man erhält dann folgenden Verlauf der Reaktion:



$$3\,Mg + N_2 = Mg_3N_2 \text{ und}$$
$$Mg_3N_2 + 2\,Na + 2\,C = 3\,Mg + 2\,NaCN.$$

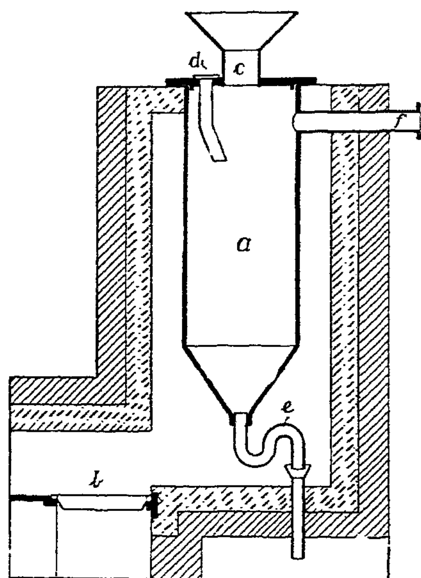
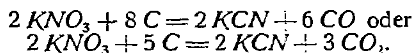


Abb. 139. Cyanofen nach CASTNER.

Die *BASF* (*D. R. P.* 200986) benutzt Cyantitanstickstoff, $Ti_{10}C_2N_8$, zur Cyanalkalidarstellung, indem sie diesen mit Oxyden oder Salzen der Alkalien niederschmilzt. Beispielsweise schmilzt man 10 Tl. Cyantitanstickstoff mit 16 Tl. Natriumcarbonat und 1 Tl. Kienruß $^1/_2$ h lang und verarbeitet die Schmelze auf Cyannatrium. Den Cyantitanstickstoff gewinnt man durch Glühen von Titansäure und Kohle im Stickstoffstrom. Man kann auch durch Behandeln von Titanchlorid, $TiCl_4$, mit Ammoniak Titannitrid darstellen und 3 Tl. desselben mit 12 Tl. Kaliumnatriumcarbonat und 1 Tl. Kienruß $^1/_2$ h bei Rotglut schmelzen; dann erhält man ein Gemisch von Cyankalium und Cyannatrium. Nach *D. R. P.* 235662 derselben Firma lassen sich an Stelle der Stickstoffverbindungen des Titans auch solche des Siliciums oder Aluminiums benutzen.

v. BICHOWSKY (*D. R. P.* 412114) schmilzt Titannitrid mit Titancarbid und Soda und erhält als Nebenprodukt Titanweiß.

MÜLLER empfiehlt im *D. R. P.* 196372, Nitrate oder Nitrite der Alkalien mit Kohlenstoff, gegebenenfalls unter Zusatz von Metallen, Oxyden oder Hydroxyden in geschlossenen, drucksicheren Gefäßen zu entzünden oder zu erhitzen:



$$2\,KNO_3 + 8\,C = 2\,KCN + 6\,CO \text{ oder}$$
$$2\,KNO_3 + 5\,C = 2\,KCN + 3\,CO_2.$$

Nach Ansicht des Erfinders entsteht dabei zunächst freier Stickstoff, z. B.:



$$4\,KNO_3 + 5\,C = 2\,K_2CO_3 + 3\,CO_2 + 2\,N_2 \text{ oder } 6\,KNO_3 + 10\,Fe = 3\,K_2O + 5\,Fe_2O_3 + 3\,N_2.$$

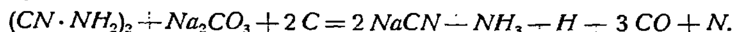
Dieser Stickstoff soll dann auf die entstandenen Carbonate oder Oxyde, die sich im geschmolzenen Zustande befinden, cyanbildend einwirken.

Wichtig wurde die Darstellung von Cyanid aus Kalkstickstoff und Kochsalz, die in der Ausführung von LANDIS (*A. P.* 1359257; *Trans. Amer. elektrochem. Soc.* **37**, 653 [1920]; *Chem. Ztrlbl.* **1921**, II, 264, 313; IV, 652) in Amerika in großem Maßstabe ausgeübt wird und unter Calciumcyanamid, Bd. **III**, 30, schon eingehend beschrieben wurde.

6. Neben den geschilderten, synthetischen Verfahren sind auch viele bekannt und in Gebrauch, bei denen man von bereits vorhandenen Cyanverbindungen ausgeht.

Aus Erdalkalicyaniden stellt man Alkalicyanide derart her, daß man die ersteren mit Mineralsäuren zersetzt und den entstandenen Cyanwasserstoff in Natronlauge absorbiert. Sind die Erdalkalicyanide mit Cyanamid gemischt, so benutzt man Kohlensäure zur Zersetzung. Das Cyanamid bleibt dann in der Lösung zurück. Bariumcyanid läßt sich auch durch Schmelzen mit Natriumcarbonat in Cyannatrium verwandeln (*Ztschr. angew. Chem.* **1903**, 520); doch wird dieses Verfahren z. Z. nicht mehr ausgeführt.

Dicyandiamid, $(CN \cdot NH_2)_2$, läßt sich durch Schmelzen mit Alkalicarbonat ebenfalls in Cyanalkali verwandeln:



$$(CN \cdot NH_2)_2 + Na_2CO_3 + 2\,C = 2\,NaCN + NH_3 + H + 3\,CO + N.$$

Als Nebenerzeugnis entsteht Melamin, das wieder in den Schmelzprozeß zurückwandert. ASHCROFT will nach *D. R. P.* 252 156 eine bessere Ausbeute erzielen, indem er dem Dicyandiamid oder Tricyantriamid Alkaliamid und Kohle zusetzt und das Gemisch dann niederschmilzt. Nach KRÜGER (*D. R. P.* 246 064) soll man Cyanamidsalze mit Kohlenstoff und Flußmitteln mittels des elektrischen Stromes schmelzen, ohne eiserne Gefäße zu verwenden, da man dann höher erhitzen kann und keine Verluste durch Ferrocyanbildung zu befürchten braucht.

Ferrocyanalkalien waren früher das ausschließliche Rohmaterial für die Herstellung von Cyanalkalien; heute stellt man letztere auf diese Weise nicht mehr her. Bereits BERZELIUS hat gefunden, daß Ferrocyankalium, im entwässerten Zustande niedergeschmolzen, Cyankalium liefert:



$$K_4Fe(CN)_6 = 4\,KCN + FeC_2 + N_2.$$

Diese Art der Cyankaliumgewinnung ist lange Zeit geübt, aber des Cyanverlustes wegen wieder verlassen worden. LIEBIG sowohl wie F. und E. RODGERS (Phil. Mag. 1834. 4, 93) schreiben vor, das Ferrocyankalium mit Pottasche im Verhältnis 8:3 zu mischen und es dann bei Rotglut zu schmelzen, bis eine Schöpfprobe rein weiß erstarrt. Doch entsteht hierbei auch Kaliumcyanat:



$$K_4Fe(CN)_6 + K_2CO_3 = 5\,KCN + KCNO + Fe + CO_2.$$

FLECK (Die Fabrikation chemischer Produkte aus tierischen Abfällen, Braunschweig 1862) empfiehlt, zur Reduktion des Cyanats tierische Kohle oder Hornspäne der Schmelze zuzusetzen. WAGNER will statt dessen Holzkohlenpulver anwenden, was auch CHASTER (*E. P.* 15941 [1894]) vorschlägt. Die Reduktion tritt jedoch bei der niedrigen Temperatur gar nicht ein. Dagegen hat ERLENMEYER 1876 ein viel vorteilhafteres Verfahren ausgearbeitet, bei dem das Cyan quantitativ gewonnen wird. Es besteht darin, das entwässerte Ferrocyanalkali in geschmolzenes Natrium einzutragen:



$$Na_4Fe(CN)_6 + 2\,Na = 6\,NaCN + Fe.$$

Das Verfahren hatte erst Bedeutung erlangt, nachdem das Natrium zur Marktware geworden war. Man schmilzt die Reagenzien nach Maßgabe des durch die Gleichung gegebenen Verhältnisses zusammen, filtriert den Schmelzfluß und preßt das schwammige Eisen mechanisch aus. Das Salz wird in Formen gegossen und stellt sehr reines Handelsprodukt dar. Ausführliche Angaben über das Verfahren macht F. MUHLERT (*Chem. Apparatur* **13**, 221 [1926]). VAUTIN (*Chemische Ind.* **1894**, 448) will statt des Natriums eine Legierung von Natrium und Blei anwenden, wie man sie bei der Elektrolyse von Kochsalz mit Blei als Kathode erhält. Das Blei findet sich dann mit dem Eisen gemischt unter der Cyanidschmelze. HETHERINGTON, MUSPRATT und HURTER (*E. P.* 5832 [1894]) schmelzen die Natriumbleilegierung unter einer Decke von Cyannatrium und tragen allmählich so viel Ferrocyannatrium ein, daß auf 13 Tl. Natrium 100 Tl. Ferrocyannatrium kommen. Die Reaktionsprodukte trennen sich in 3 Schichten, obenauf flüssiges Cyanid, darunter pulverförmiges Eisen, am Boden flüssiges Blei. Nach CROWTHER und ROSSITER (*E. P.* 9275 [1894]) verwendet man zur Reduktion des Ferrocyanalkalis nur Zink und setzt das Zinkcyanid nachher in Lösung mit einem Alkalicarbonat oder Sulfid um.

Mehrfach hat man versucht, Cyanalkali aus Rhodansalzen herzustellen. So will WARREN Rhodannatrium mit Blei oder Zink niederschmelzen (*Chem. News* **62**, 252):



$$NaCNS + Zn = NaCN + ZnS.$$

Denselben Vorschlag macht PLAYFAIR im *E. P.* 6333 [1890]. LÜTTKE empfiehlt im *D. R. P.* 89607, Rhodannatrium mit Zinkstaub und etwas Alkali zu erhitzen, während RASCHEN, DAVIDSON und BROCK nach dem *E. P.* 24814 [1894] Kalk und Kohle als Entschwefelungsmittel benutzen wollen. Alle diese Vorschläge sind bis jetzt unausgeführt geblieben. Man zieht es vor, aus den Rhodaniden Blausäure zu gewinnen und aus dieser Cyanalkali herzustellen (s. Cyanwasserstoff).

Viele der beschriebenen Verfahren liefern das Cyanalkali in Form einer Lösung, aus der das feste Salz gewonnen werden muß, gegebenenfalls unter Trennung von Verunreinigungen. Sofern man bereits reine Lösungen hat, soll man nach TSCHERNIACS *D. R. P.* 182 774 das Cyanalkali mit festem Alkali aussalzen können; die von dem Cyanid geschiedene Lauge wird dann wieder zur Blausäureabsorption benutzt. Auch die Chemische Fabrik „SCHLEMPE" empfiehlt das Aussalzen mit Alkalihydroxyd (*D. R. P.* 192 844). Das kleinkrystallinische Salz wird zu Briketts gepreßt, die man der besseren Haltbarkeit wegen unter starker Luftverdünnung mehrere Stunden lang erwärmen soll (*D. R. P.* 194 446). Die STASSFURTER CHEM. FABRIK hat gefunden, daß Gemische von Cyankalium und Cyannatrium festere Briketts geben als Cyankalium allein (*D. R. P.* 129 863). Wählt man das Verhältnis $1\,KCN : 1\,NaCN$, so erhält man ein wasserfreies Cyanid mit 43,5% *CN*, während Natriumcyanid mit 2 *Mol.* Wasser krystallisiert. Nach *D. R. P.* 130 284 wird die Cyannatriumlösung unter Verdampfen des Wassers mit festem Cyankalium versetzt oder ein Gemisch von Cyankalium und Cyannatrium bis zur Entfernung des Wassers erhitzt und dann gepreßt.

Unreine Cyanidlösungen soll man nach TSCHERNIACS *D. R. P.* 207 886 mit Blausäure und Kalk derart versetzen, daß eine Probe weder durch Kohlensäure noch durch Chlorcalcium getrübt wird. Dann filtriert man die Lösung, läßt sie krystallisieren

und preßt die Krystalle zu Briketts. Hat man Lösungen, die neben Cyanalkali noch Alkalicyanat enthalten, so salzt man nach dem *D. R. P.* 125 572 der STASSFURTER CHEM. FABRIK zunächst den größten Teil des Cyanids durch Zusatz von Kaliumcarbonat aus. Die Mutterlauge bringt man zur Trockne und mischt die Salze bei 60° mit einer zur Lösung unzureichenden Wassermenge. Dabei löst sich fast nur Kaliumcarbonat. Den Rückstand mengt man mit wenig Wasser bei −18° bis ÷5° an und erhält nur Cyankalium in Lösung, während das Cyanat im Rückstande bleibt.

Aus festen Gemischen von Cyankalium und Kaliumcyanat, wie man sie beim Schmelzen von Ferrocyankalium mit Pottasche erhält, kann man nach LIEBIG das Cyankalium durch Auslaugen mit 60%igem Alkohol in der Siedehitze gewinnen.

Rohe Alkalicyanide, die Metalloxyde, Alkali od. dgl. enthalten, werden nach WILTONS *D. R. P.* 113 675 mit verflüssigtem Ammoniak in geeigneten Vorrichtungen behandelt, wobei sich nur die Cyanide lösen und durch Verdunsten des Ammoniaks in reinem Zustande gewonnen werden können.

Enthält das Cyanalkali nur ein lösliches Salz, z. B. Soda, so wird es nach dem *D. R. P.* 111 154 der *Scheideanstalt* bei 33° mit einer cyanidarmen Sodalösung behandelt. Dann scheidet sich Soda aus, während Cyanid in Lösung geht. Auch kann man das rohe Cyanalkali in Wasser lösen und die Soda durch Zusatz von Cyannatrium bei 33° abscheiden oder die Lösung im Vakuum konzentrieren und die Soda durch fraktionierte Krystallisation bei 33° abscheiden. Über die Gewinnung von Alkalicyaniden aus *CaO*, Alkalisulfatlösungen und *HCN* s. *E. P.* 268 420 der *Scheideanstalt.*

Kaliumcyanid ist ein farbloses Salz, das aus Wasser in Oktaedern ohne Krystallwasser, aus feuerflüssiger Schmelze in Würfeln krystallisiert. Sein *spez. Gew.* beträgt 1,52. Es ist sehr wasserlöslich und zerfließt an feuchter Luft. 80 Tl. 95%igen siedenden Alkohols lösen 1 Tl. Cyankalium. Mit der Verdünnung wächst die Löslichkeit bedeutend. Das Cyankalium schmilzt bei 634,5° (GRANDADAM, *Compt. rend. Acad. Sciences* **180**, 1598 [1925]) und verflüchtigt sich bei Weißglut unzersetzt.

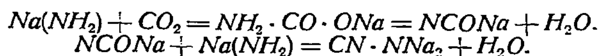
Natriumcyanid ist dem Cyankalium sehr ähnlich und schmilzt bei 563,7°. Es krystallisiert aus Wasser und 75%igem siedenden Alkohol mit 2 *Mol.* Wasser, aus kaltem Alkohol mit 1 *Mol.* Wasser.

Die Alkalicyanide werden in der Photographie als Fixiermittel, in der Galvanoplastik als Lösungsmittel bei der Zusammensetzung der Metallbäder benutzt. Die weitaus größte Menge dient zum Entgolden armer Golderze, zum Teil in Verbindung mit Bromcyan (s. Gold), und in geringem Umfange zur Stahlhärtung.

Jahr	Einfuhr *t*	Ausfuhr *t*
1913	—	6678
1924	21	1271
1925	47	1521
1926	13	1921,2

Die Erzeugung der Cyanalkalien ist in Deutschland stark zurückgegangen, wie die nebenstehende Zusammenstellung zeigt.

Cyanamid, $NH_2 \cdot CN$, wird aus wässerigen Lösungen von Natriumcyanamid nach dem *D. R. P.* 164 724 der *Scheideanstalt* dargestellt, indem man die *konz.* Lösung mit so *konz.*, wässeriger Schwefelsäure neutralisiert, daß die gesamte Wassermenge durch das entstandene Natriumsulfat als Krystallwasser des Glaubersalzes gebunden wird. Der Kuchen von Glaubersalz und Cyanamid wird mit absolutem Alkohol oder Äther ausgelaugt. Das Natriumsalz des Cyanamids entsteht nach GEUTHER (*A.* **108**, 93) durch Überleiten von Kohlensäure über erhitztes Natriumamid:



$$Na(NH_2) + CO_2 = NH_2 \cdot CO \cdot ONa = NCONa + H_2O.$$
$$NCONa + Na(NH_2) = CN \cdot NNa_2 + H_2O.$$

Es entsteht ferner als Zwischenprodukt bei der Herstellung von Natriumcyanid nach dem Verfahren von CASTNER (Bd. III, 606).

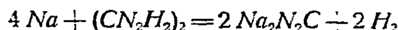
Cyanamide der Erdalkalimetalle bilden sich nach FRANK und CARO (*Ztschr. angew. Chem.* **1903**, 520, 533) beim Überleiten von Stickstoff über Erdalkalimetall-

carbide (s. Calciumcyanamid, Bd. **III**, 1). Kocht man sie mit Wasser, so entsteht nach ERLWEIN (*Ztschr. angew. Chem.* **1903**, 520) Dicyandiamid:



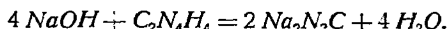
$$2\,CaN_2C + 4\,H_2O = (CN \cdot NH_2)_2 + 2\,Ca(OH)_2.$$

Zur Darstellung von Natriumcyanamid bzw. Dinatriumdicyanamid empfiehlt *Heyden* (*D. R. P.* 265 892), das Cyanamid bzw. sein Polymeres mit Natrium oder einer Legierung desselben zu erhitzen. Die Reaktion



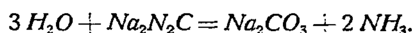
$$4\,Na + (CN_2H_2)_2 = 2\,Na_2N_2C + 2\,H_2$$

verläuft dann unter Wärmeentwicklung. Nach *D. R. P.* 267 595 kann man statt des Metalls auch Ätznatron anwenden, wenn man der Schmelze Oxyde, Amide, Nitride, Carbide oder Metalle der Alkalien oder Erdalkalien zusetzt, um das entstehende Wasser unschädlich zu machen:



$$4\,NaOH + C_2N_4H_4 = 2\,Na_2N_2C + 4\,H_2O.$$

Beseitigt man das Wasser nicht, so zersetzt es einen Teil des Natriumcyanamids unter Ammoniakbildung:



$$3\,H_2O + Na_2N_2C = Na_2CO_3 + 2\,NH_3.$$

Calciumcyanamid gibt nach *D. R. P.* 306 315 durch Behandeln mit Alkalisulfat und Wasser Alkalicyanamid.

Eigenschaften. Das Cyanamid bildet farblose Krystalle vom *Schmelzp.* 40° und ist in Wasser, Alkohol und Äther leicht, in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff wenig löslich. Beim Erhitzen über den *Schmelzp.* verwandelt es sich in das polymere Dicyandiamid, das in trimetrischen Blättchen krystallisiert und bei 205° schmilzt. Dicyandiamid ist in Äther schwer löslich. Es dient als kühlender Zusatz zu Nitrosprengstoffen (*E. P.* 25715 [1903]; FRANK, *Ztschr. angew. Chem.* **1907**, 1684). Ausführliche Angaben über das Verhalten von Dicyandiamid und insbesondere Calciumcyanamid s. Bd. **III**, 16, 32.

Cyanerdalkalien. Die Cyanide der alkalischen Erdmetalle lassen sich durch Sättigen der entsprechenden Oxyde bzw. Hydroxyde mit Blausäure darstellen.

Die Oxyde der Erdalkalien eignen sich vorzüglich zur Bindung des atmosphärischen Stickstoffs bei Gegenwart von Kohle, wie bei der Darstellung der Alkalicyanide bereits erwähnt wurde. Dem Prozeß von MARGUERITTE und SOURDEVAL ähnliche Verfahren beschrieben S. und A. BRIN (*E. P.* 5802 [1883]), MOND (*D. R. P.* 21175; *A. P.* 269 309), WELDON (*E. P.* 3621 [1878]), ADLER (*D. R. P.* 12351, 18945, 32334), FOGARTY (*A. P.* 288 323, 402 324, 371 186, 371 187), DICKSON (*A. P.* 370 768), GILMOUR (*D. R. P.* 73816; *E. P.* 24116 [1892]), FINLAY (*D. R. P.* 91893) und THORSELL (*Ztschr. angew. Chem.* **33**, 239, 245, 251 [1920]). Die Reaktion mit Bariumcarbonat-Kohle-Gemischen wird durch *V* und BaF_2 katalytisch beschleunigt (ASKENASY, *Ztschr. Elektrochem.* **32**, 216 [1926]). Die *BASF* (*D. R. P.* 190 955, 197 394; *F. P.* 370 420) hat das alte Verfahren von MARGUERITTE und SOURDEVAL wieder aufgegriffen und weiter ausgebildet. Dabei hat sich herausgestellt, daß man beim Behandeln der Gemische von Bariumcarbonat und Kohle mit Stickstoff bei hoher Temperatur 60% des gebundenen Stickstoffs als Bariumcyanid und 40% als Bariumcyanamid erhält. Das Reaktionsprodukt wird in Eisengefäßen bei 600—800° mit Acetylen behandelt, wodurch sich das Bariumcyanamid ebenfalls in Cyanid verwandelt. Man kann auch das bei 1500° mit Stickstoff gesättigte Gemisch auf 1100° abkühlen und unter dauernder Kühlung mit Kohlenwasserstoffdämpfen behandeln. KAISER (*F. P.* 454 237, 454 238) empfiehlt, Bariumcarbonat oder -oxyd in sehr reinem Zustande, mit Holzkohle und einer Legierung von Eisen und Mangan gemischt, auf poröse Stoffe zu verteilen und in Graphitretorten bei 900—1400° mit trockenem Stickstoff unter Druck 1—2 h lang zu behandeln. Die Ausbeute an Cyanbarium soll 90—95% d. Th. betragen.

Das Verfahren, Cyanerdalkalien aus atmosphärischem Stickstoff herzustellen, ist im übrigen durch FRANK und CARO in ganz neue Bahnen geleitet worden, bezüglich deren auf Calciumcyanamid (Bd. **III**, 30) verwiesen sei.

Calciumcyanid, $Ca(CN)_2$, läßt sich in Lösung aus Kalkmilch und Blausäure herstellen. Seine Reindarstellung in fester Form gelingt nur auf Umwegen (H. H. FRANCK und C. FREITAG, *Ztschr. angew. Chem.* **39**, 1430 [1926]). Es dürfte als Zwischenprodukt auftreten bei der Herstellung von $CaCN_2$ aus CaO, $NH_3 + CO$ s. Bd. **III**, 15.

Leichter ist nach den Angaben von F. J. METZGER (*Ind. engin. Chem.* **18**, 161 [1926]), das saure Salz $Ca(CN)_2 \cdot 2\,HCN$ herzustellen. Es wird erhalten durch Eintragen von Calciumcarbid in fast wasserfreie Blausäure, wobei sich unter Entwicklung von Acetylen das saure Salz als weißes Pulver ausscheidet. Nach den *A. P.* 1 596 120,

1 596 119, 1 642 694 der CALIFORNIA CYANIDE CO. soll es auch durch Vermischen von Lösungen von Ammoniumcyanid und Calciumnitrat in flüssigem Ammoniak, bzw. aus CaO oder $Ca(OH)_2$ und Blausäure bei Gegenwart von wasserfreiem Äthyl- oder Methylalkohol darstellbar sein. Das saure Calciumcyanid ist bis 60° beständig, spaltet unter der Einwirkung von Wasser Blausäure ab und dient als Ersatz für Blausäure für die Schädlingsbekämpfung (*Chemische Ind.* **49**, 1018 [1926]).

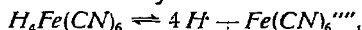
Strontiumcyanid ist dem Calciumsalz im Verhalten sehr ähnlich; doch krystallisiert es mit 4 *Mol.* Krystallwasser in rhombischen Prismen.

Bariumcyanid, $Ba(CN)_2$, ist ein viel beständigeres Salz. Es ist krystallinisch und in Wasser ziemlich leicht löslich. Durch Kohlensäure wird es unter Blausäureabscheidung leicht zersetzt, ebenso wie die anderen Erdalkalicyanide. Wie diese verliert es bei 300° in Wasserdampf seinen gesamten Stickstoff als Ammoniak, eine Reaktion, die für die synthetische Ammoniakgewinnung aus dem Stickstoff der Luft vorgeschlagen wurde. Bariumcyanid löst sich in Wasser im Verhältnis 8 : 10; in verdünntem Alkohol ist es schwer löslich, in absolutem unlöslich. Ein mit 2 *Mol.* Wasser krystallisierendes Bariumcyanid erhält man beim Sättigen gekühlten, krystallisierten Bariumhydroxyds mit Blausäure in Gestalt zerfließlicher, prismatischer Krystalle. Über seine Gewinnung aus Bariumcarbid, Bariumcarbonat u. s. w. und Stickstoff s. Bd. **II**, 109. Das technische Produkt wird aber unter Verwendung von Blausäure hergestellt. Es findet geringe Verwendung in der Galvanostegie zur Entfernung der Alkalicarbonate aus den galvanischen Bädern.

Kupfer- und Zinkcyanide sowie deren Doppelsalze sind unter den betreffenden Metallverbindungen abgehandelt; sie werden in der Galvanostegie benutzt.

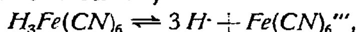
Eisencyanverbindungen. Nächst den Cyanalkalien sind die Eisencyanverbindungen, vornehmlich die Ferrocyanalkalien, die technisch wichtigsten Cyanverbindungen. Sie kommen in der Natur nicht vor, entstehen jedoch als Nebenerzeugnisse der Steinkohlendestillationsbetriebe bei der Reinigung des Gases von Schwefel und von Blausäure und finden sich fast stets im Ammoniakwasser der Gasfabriken.

Die Eisencyanverbindungen lassen sich von 2 Grundformen, dem Eisencyanür, $Fe(CN)_2$, und Eisencyanid, $Fe(CN)_3$, ableiten. Von ihnen ist das Cyanür als solches bekannt; beide bilden jedoch sog. komplexe Verbindungen, die keine Eisenionen abspalten, so daß die gewöhnlichen Eisenreaktionen versagen. Diese Verbindungen leiten sich von der Ferrocyanwasserstoffsäure,



$$H_4Fe(CN)_6 \rightleftharpoons 4\,H^{\cdot} + Fe(CN)_6{}^{''''},$$

und der Ferricyanwasserstoffsäure,



$$H_3Fe(CN)_6 \rightleftharpoons 3\,H^{\cdot} + Fe(CN)_6{}^{'''},$$

ab. In der Ferrocyanwasserstoffsäure läßt sich eine Cyangruppe durch die Stickoxydgruppe NO oder durch die Carbonylgruppe CO ersetzen, wodurch Nitroprussid- bzw. Carbonylferrocyanwasserstoff entstehen. Die beiden Eisencyanwasserstoffsäuren, $H_4Fe(CN)_6$ und $H_3Fe(CN)_6$, sind im freien Zustande bekannt; es sind dies leicht zersetzliche Verbindungen.

Ferrocyankalium, gelbes Blutlaugensalz, Gelbkali, $K_4Fe(CN)_6 + 3\,H_2O$, entsteht beim Lösen von metallischem Eisen, Eisenoxydulhydrat oder frisch gefälltem Schwefeleisen in Cyankaliumlösung oder von Eisencyanür in Kalilauge, auch durch Absorption von Blausäure in Aufschwemmungen von Eisenoxydulhydrat oder Schwefeleisen in Kalilauge oder Kaliumcarbonat.

Bei seiner technischen Darstellung ging man früher von tierischen Abfällen, Leder, Horn, Hufen, Klauen, wollenen Lumpen, Sehnen, Flechsen, Haaren u. dgl., aus. Die Stoffe wurden bei möglichst niedriger Temperatur verkohlt, wobei man etwa 30% Tierkohle mit 5–7% Stickstoff erhielt. Diese schmolz man mit Pottasche und Eisenabfällen gemischt in eisernen Kesseln nieder, laugte die Schmelze mit Wasser aus und gewann aus der Lösung das Ferrocyankalium durch Krystallisation.

Heute geht man von einfachen Cyanalkalien oder von der ausgebrauchten Gasreinigungsmasse aus, die bei der Trockenreinigung des Leuchtgases zwecks Entfernung von Schwefelwasserstoff gewonnen wird (s. Leuchtgas).

Die A. G. Azot in Bory (Polen), die nach Mosiscki arbeitet, versetzt *NaCN*-Lauge mit $FeSO_4$, filtriert und konvertiert mit *KCl*. Auf diese Weise wurden in Polen im Jahre 1926 etwa 1000 *t* hergestellt (*Chemische Ind.* **1927**, 418/19).

Die ausgebrauchte Gasreinigungsmasse ist eine schmutziggrüne, leicht zerreibliche Substanz von kräftigem Geruch nach Schwefelammonium, aromatischen Kohlenwasserstoffen und organischen Schwefelverbindungen. Ihre Zusammensetzung hängt sowohl von der Natur der ursprünglichen Masse als auch von der Art der Reinigung und der Häufigkeit des Gebrauchs ab. Das Cyan ist in ihr zum Teil als Berlinerblau, zum Teil als Rhodanammonium enthalten. An sonstigen Bestandteilen enthält die Masse Wasser, Eisenoxydhydrat, freien Schwefel, Ammoniumsulfat, Pflanzenreste, Sägemehl u. s. w.

In den Massen älterer Gaswerke fand man bis zu 14% Berlinerblau und bis 50% freien Schwefel; die ausgebrauchten Reinigungsmassen neuzeitlicher Werke enthalten meist unter 4% Blau, auch dann, wenn der Cyanwasserstoff vor der Schwefelreinigung nicht herausgewaschen wird. Die Cyanmenge des Gases hängt nämlich vom Ofensystem ab (s. Leuchtgas). Massen mit so geringem Blaugehalt werden nicht verarbeitet. Der Cyangehalt ließe sich steigern, wenn man die Massen nach dem Extrahieren des Schwefels neuerdings zur Reinigung benutzen würde.

Vor der Verarbeitung wird die zerkleinerte Masse durch ein 4-*mm*-Sieb geschlagen. Nunmehr kann man die löslichen Rhodan- und Ammonverbindungen mit Wasser ausziehen und nachher den Schwefel aus dem getrockneten Rückstand extrahieren; meist verfährt man in umgekehrter Reihenfolge und muß dann die Masse vorerst trocknen. Schließlich kann auch der Schwefel nach dem Entfernen der übrigen Bestandteile verwertet werden.

Früher pflegte man den Schwefel mit Schwefelkohlenstoff zu entfernen, heute wird Trichloräthylen oder o-Dichlorbenzol benutzt (Lange, *Chem.-Ztg.* **1928**, 440). Das o-Dichlorbenzol nimmt den Schwefel in der Kälte schlecht auf, zeigt dagegen bei 95–100° ein sehr gutes Lösevermögen. Zur Extraktion dienen stehende Zylinder mit Rührwerk und Dampfmantel oder noch besser liegende, sich drehende Extrakteure mit Dampfmantel. Auf 1 Tl. Masse kommen 2 Tl. Lösungsmittel; der ganze Vorgang dauert etwa 1^h. Beim Abkühlen scheidet sich der Schwefel aus. Hat sich die Masse nach mehrmaligem Gebrauch mit Cyan genügend angereichert, dann wird sie nach dem weiter unten beschriebenen Verfahren von Kunheim und Zimmermann verarbeitet.

Um die rohe oder von Schwefel befreite Masse zur Gewinnung der Ammoniaksalze auszulaugen, bringt man sie in Mengen von 3000 *kg* in hölzerne Kästen *B* (Abb. 140, 141), deren Boden *C* aus 6–7 Balken *m* mit dreieckigen Einschnitten *A* besteht. Auf diesen Balken ruhen Latten *n*; darauf liegt eine Stroh- oder Reisigschicht *R* und darüber ein Filtertuch *F*, das mittels Holzrahmens eingespannt wird; letzteren drückt man durch Latten *u* nieder. Das Rohr *v* gestattet das Entweichen der Luft. Ein Eisenhahn *h* dient zum Ablassen der Lösung. Mehrere solcher Filterkästen werden zu einer Batterie vereinigt; mindestens soll man acht von ihnen, wenn möglich, noch mehr verwenden. Nun füllt man den ersten Kasten mit Wasser, läßt es $12-24^h$ darin stehen, zieht die Lösung ab und pumpt sie auf den folgenden Kasten, während der erste mit frischem Wasser beschickt wird. In dieser Weise fährt man fort, bis alle Kästen gefüllt sind. Dann entleert man den ersten Kasten, füllt ihn mit frischer Masse und schaltet ihn als letzten ein. Die Lösung vom letzten Kasten wird auf Rhodan und Ammoniak verarbeitet. Vorher werden zweckmäßig dieser Lauge zur Entfernung in Lösung befindlichen Calciumsulfats in einem besonderen Behälter Ammoniak und Ammoniumcarbonat in eben zureichender Menge zugesetzt. Von dem allmählich sich ausscheidenden Gips wird die klare Lösung abgezogen, eingedampft und aus ihr schwefelsaures Ammoniak krystallisiert. Die Mutterlaugen dieser Krystallisationen enthalten Rhodanammonium, das nach starkem Eindampfen derselben krystallisiert; es dient als Rohmaterial zur Gewinnnng von reinen Rhodansalzen (s. d.). Den Endlaugen dieser Krystallisation entzieht man als rohes Rhodankupfer (s. Rhodansalze) das letzte Rhodan. Die nun schließlich noch übrigbleibenden sauren Lösungen gehen zur Ammoniakfabrik.

Zur Gewinnung des Ferrocyans breitet man die rohe oder ausgesüßte Masse in flacher Schicht aus und bestreut sie mit einer solchen Menge zu

Pulver gelöschten Kalks, wie dem Gewicht des nach der Analyse zu erwartenden Ferrocyankaliums entspricht. Dann schaufelt man sie gut durch und laugt sie in der bereits beschriebenen Weise mit Wasser aus (GERLACH, *Journ. f. Gasbel.* **1879**, 38; SPENCE, *E. P.* 1418 [1877]). Nach dem *Dän. P.* 34820 (RÜTGERSWERKE und KAHL) erhält man bessere Ausbeuten, wenn man mit einer wässerigen Lösung von $Ca(OH)_2$ auslaugt. Die Ausbeute soll erhöht werden, wenn man durch das Gemisch von Masse und Kalklösung bei erhöhter Temperatur Luft bläst (*Ztschr. angew. Chem.* **1920**, 141). Das Wasser zum Laugen läßt man von unten nach oben durch die Masse treten, damit sie locker bleibt. Als Ergebnis erhält man in beiden Fällen eine mehr oder weniger stark verunreinigte Ferrocyancalciumlösung von 10—15° *Bé*. Diese wird entweder in eisernen Wannen mit indirektem Dampf eingeengt, geklärt und von den ausgeschiedenen Verunreinigungen abgezogen oder besser noch unter Zusatz von etwas Kalkmilch, behufs Abtreibung des Ammoniaks, durch eine Kolonne geschickt. Das Destillat derselben enthält dann gewöhnlich etwa 1% Ammoniak. Zu der geklärten Lösung setzt man, solange sie noch mindestens 80° warm ist, unter ständigem Umrühren die berechnete Menge Kaliumchlorid zu, worauf sich Kalium-Calciumferrocyanid, $K_2CaFe(CN)_6$, abscheidet (KUNHEIM und ZIMMERMANN, *D. R. P.* 26884). Dieses filtriert man ab, wäscht es mit etwas Wasser, bringt es mit der berechneten Menge Pottasche und Wasser in einen mit Rührwerk versehenen Kessel und zerlegt es durch Kochen mit Dampf, wobei sich kohlensaurer Kalk abscheidet. Nach dem Absitzen bringt man die klare Ferrocyankaliumlösung nach dem Eindampfen auf 30—31° *Bé* in gußeiserne, gut isolierte Behälter und läßt das Salz 14 Tage lang an Fäden oder Drähten krystallisieren. Eine Umkrystallisation ist bei dieser Arbeitsweise nicht erforderlich. Man kann aus den Mutterlaugen meist noch zwei brauchbare Krystallisationen erzielen. Die stark Pottasche haltenden Endlaugen werden in die Zersetzung des Doppelsalzes zurückgegeben und auf diese Weise wieder verwertet.

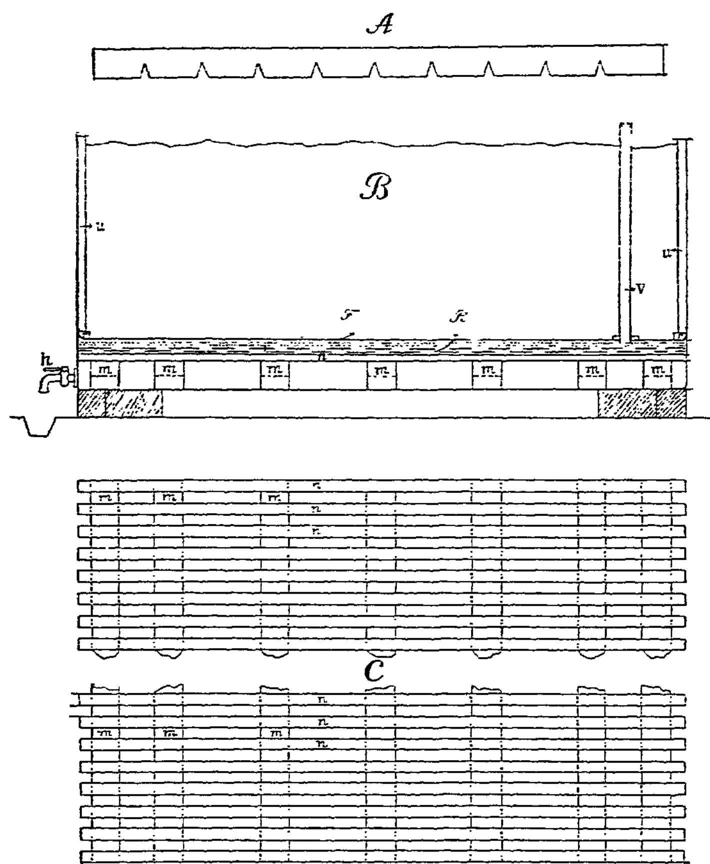


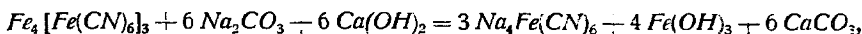
Abb. 140 und 141.
Kasten zum Auslaugen von Gasreinigungsmasse.
F Filtertuch; *R* Reisigschicht.

Die mit Chlorkalium gefällten Laugen sind noch ferrocyanhaltig und werden mit Eisensalzen gefällt. Den Niederschlag schließt man mit Ätzkali auf und verarbeitet ihn auf Ferrocyankalium.

Sofern die Ferrocyancalciumlösung genügende Mengen Ammoniak enthält, kann man anstatt des Kaliumsalzes auch zunächst das Ammoniumcalciumdoppelsalz

$Ca(NH_4)_2Fe(CN)_6$, ausfällen, das ebenfalls schwer löslich ist. Zu diesem Zweck neutralisiert man die Lösung mit roher Salzsäure und erhitzt sie auf 80°, worauf die Ausscheidung des Doppelsalzes beginnt. Man reinigt es durch Dekantieren und Auswaschen und zersetzt es darauf mit Kalk. Das dabei frei werdende Ammoniak wird natürlich nutzbar gemacht. Man erhält als Ergebnis eine Ferrocyancalciumlösung, die man filtriert und dann in der bereits beschriebenen Weise mit Chlorkalium fällt und weiterverarbeitet. Das gewonnene Salz ist sehr rein; doch ist das Verfahren umständlicher als das vorbeschriebene.

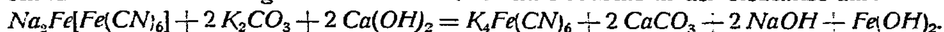
Einen anderen Weg schlägt CHEMNITIUS (*Chem.-Ztg.* **1928**, 90) vor. Er schließt das Berlinerblau der ausgebrauchten Massen nach dem Entfernen des Schwefels und der wasserlöslichen Anteile mit Soda und Kalk auf:


$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 6\,Na_2CO_3 + 6\,Ca(OH)_2 = 3\,Na_4Fe(CN)_6 + 4\,Fe(OH)_3 + 6\,CaCO_3,$$

setzt zwecks Bildung von „Berlinerweiß" Ferrosalze zu:


$$Na_4Fe(CN)_6 + FeCl_2 = Na_2Fe[Fe(CN_6)] + 2\,NaCl$$

und schließt den Niederschlag schließlich mit Kalk und Pottasche in der Siedehitze auf:


$$Na_2Fe[Fe(CN)_6] + 2\,K_2CO_3 + 2\,Ca(OH)_2 = K_4Fe(CN)_6 + 2\,CaCO_3 + 2\,NaOH + Fe(OH)_2.$$

Die bei dieser Arbeitsweise entstehenden Niederschläge lassen sich schlecht filtrieren, die Lösungen sind stark verdünnt und unrein; das Ferrocyankalium muß umkrystallisiert werden. Das KUNHEIM-ZIMMERMANNsche Verfahren dürfte demnach vorzuziehen sein.

Nach einer weiteren, früher geübten Art säuert man die Ferrocyancalciumlösung mit Salzsäure schwach an, hebert sie nach dem Absitzen vom Schwefelniederschlag ab und versetzt sie mit etwas mehr als der berechneten Menge Eisenvitriollösung. Nach 24stündiger Ruhe wird die klare Flüssigkeit vom Niederschlag abgezogen, letzterer in Filterpressen filtriert, gut gewaschen und darauf durch Kochen mit Kalilauge in Ferrocyankalium verwandelt. Man filtriert vom Eisenoxydulhydrat ab und dampft im Vakuumkocher zur Krystallisation ein. Das Verfahren ist der schleimigen Niederschläge halber zeitraubend und des Eindampfens der Ferrocyankaliumlösung halber kostspielig. Man bedient sich seiner heute gegebenfalls nur noch zur Gewinnung des Ferrocyans aus den Mutterlaugen und Waschwässern der Doppelsalzniederschläge.

PETRI empfiehlt im *D. R. P.* 188 902, die Massen vor oder nach dem Aufschließen mit Kalk durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff, Schwefelcalcium od. dgl. zu reduzieren. Die Ausbeute an löslichem Ferrocyan soll dadurch um 10–20% gesteigert werden. Durch Zusatz von Kochsalz, Salmiak oder Chlorcalcium zur Auslaugeflüssigkeit will derselbe Erfinder die Rhodanbildung vermeiden und das Auslaugen erleichtern (*D. R. P.* 202 399).

Nach HEMPEL und STERNBERG (*D. R. P.* 33936) wird die Masse bei 60° mit Wasser gelaugt und darauf mit 10%iger Ammoniakflüssigkeit behandelt. Man erhält eine Ferrocyanammoniumlösung, die durch Kochen mit Kalilauge unter Wiedergewinnung des Ammoniaks in Ferrocyankalium verwandelt wird.

VERNON HARCOURT (*Journ. f. Gasbel.* 1875, 678) will die Masse mit Schwefelsäure von Eisen und Ammoniak befreien und den Rückstand mit Ammoniak in der vorbeschriebenen Weise behandeln. Ähnlich arbeitet auch WOLFRUM (*D. R. P.* 40215); doch behandelt er den Rückstand von der Säurelaugung erst mit Schwefelkohlenstoff zur Beseitigung des Schwefels und schließt ihn dann mit Kalk od. dgl. auf. GUTKNECHT empfiehlt im *D. R. P.* 170 906, die Masse bei 110° mit 35–40%iger Schwefelsäure zu behandeln und den Rückstand in bekannter Weise auf Ferrocyankalium zu verarbeiten.

Nach BELLOWITSCH (*D. R. P.* 189 664) laugt man die Masse zuerst mit Wasser und darauf mit einem Gemisch von Kalk und Braunstein bzw. WELDON-Schlamm im Verhältnis 6–14 : 4–10 bei 70–90° und verarbeitet die Laugen in üblicher Weise.

Einige wenige Gaswerke pflegen die Blausäure nicht in der Trockenreinigung zusammen mit dem Schwefelwasserstoff, sondern für sich mit Eisenvitriollösung (J. BUEB, *D. R. P.* 112 459) zu absorbieren (s. Leuchtgas) und bringen das Erzeugnis als „Cyanschlamm" auf den Markt. Der braungelbe, teerartige Schlamm enthält 18–20% CN (als $K_4Fe[CN]_6$ berechnet), teils als unlösliche Ammoniumeisenferrocyanverbindung, $(NH_4)_6Fe[Fe(CN)_6]_2$, teils als lösliches Ferrocyanammonium, $(NH_4)_4Fe(CN)_6$ (HAND, *Ztschr. angew. Chem.* **1905**, 1098; OST und KIRSCHTEN, *Ztschr. angew. Chem.* **1905**, 1323; FELD, *Journ. f. Gasbel.* **1904**, 132). Dieser Schlamm läßt sich weit leichter auf Ferrocyankalium verarbeiten als Gasmasse. Er enthält stets Ammoniumsulfat und Ammoniumcarbonat. Um diese zu gewinnen, kocht man ihn mit direktem Dampf aus, nachdem man zuvor etwas Eisenvitriollösung zum Fällen des Ferrocyanammoniums zugesetzt hat. Das Destillat wird auf Ammoniak verarbeitet, der ausgekochte Schlamm in Filterpressen abgepreßt. Die Ammoniumsulfat enthaltende Lösung geht ebenfalls zur Ammoniakfabrik. Die Preßkuchen enthalten etwa 40% Cyan (als Ferrocyankalium berechnet). Man schließt sie durch Kochen mit

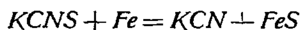
Kalilauge auf, gewinnt das dabei entweichende Ammoniak und erhält aus der Lösung nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Eisenoxydulhydrats und Eindampfen Ferrocyankalium, das durch Umkrystallisieren in Handelsware übergeführt wird. Zur Gewinnung von Ferrocyancalcium kocht man den Cyanschlamm direkt mit Ätzkali und erhält dann das gesamte Ammoniak im Destillat. Nach dem Filtrieren kann die Ferrocyancalciumlösung in der bereits beschriebenen Weise nach dem Verfahren von KUNHEIM und ZIMMERMANN auf Gelbkali verarbeitet werden.

Stellenweise absorbiert man die im Leuchtgas enthaltene Blausäure auch mit Eisenoxydulhydrat und Kalkmilch und erhält dann unmittelbar Ferrocyancalciumlösung, die in bekannter Weise auf Ferrocyankalium verarbeitet wird.

Nach *D. R. P.* 394 658 gelangt man unmittelbar zu Gelbkalilösungen, wenn Leuchtgas mit einer Aufschlämmung von Eisenhydroxyd in Pottaschelösung gewaschen wird (DESSEMOND und DELCLÈVE).

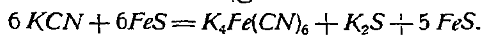
Bei manchen Verfahren gewinnt man das Ferrocyan in Form seines Natriumsalzes. Um dieses in das beliebtere Kaliumsalz zu verwandeln, empfiehlt PETRI (*D. R. P.* 212 698), es mit Chlorkalium in heißer Lösung umzusetzen. Man bereitet diese Lösung, gegebenenfalls unter Druck, bei höherer Temperatur mit so viel Wasser, wie nötig ist, um sie mit weniger als der doppelten, zur Umsetzung theoretisch erforderlichen Chlorkaliummenge zu sättigen. Man engt dann die Lösung ein und läßt sie krystallisieren. Die Mutterlauge kühlt man danach auf -10 bis -20^0 ab; dann krystallisieren neue Mengen von Ferrocyankalium. Nun versetzt man sie von neuem mit Chlorkalium, worauf wiederum dasselbe Salz auskrystallisiert. Auf diese Weise gewinnt man 90—95% des Ferrocyankaliums, während ohne diese Maßregeln nur 60% erhalten werden.

Auch zur **Gewinnung von Ferrocyankalium aus Rhodansalzen** sind mancherlei Vorschläge gemacht worden. ALEXANDER (*Journ. f. Gasbel.* **1878**, 20) mischt Rhodanammonium mit seinem doppelten Äquivalent an Pottasche, Kohle und Eisenfeile, reibt das Gemenge mit Öl zu einer Paste an, erhitzt es im bedeckten Eisentiegel auf Rotglut und laugt das Reaktionsprodukt mit einer wässerigen Aufschwemmung von frisch gefälltem Eisenoxydulhydrat aus. Das Filtrat wird zur Krystallisation eingedampft. HETHERINGTON und MUSPRATT (*E. P.* 5830 [1894]) schmelzen 100 Tl. Rhodankalium, fügen 70—80 Tl. reduzierte Eisenspäne und 20—40 Tl. Pech hinzu und erhitzen auf 370—430°. Das Reaktionsprodukt löst man in Wasser, filtriert die Lösung, verwandelt das Schwefelkalium durch Einleiten von Kohlensäure in Kaliumcarbonat und bringt das Ferrocyankalium zur Krystallisation. CROWTHER, ROSSITER, HOOD und ALBRIGHT erhitzen nach dem *E. P.* 8305 [1895] das Rhodankalium im Stickstoff- oder Kohlensäurestrom nur mit Eisenspänen auf Rotglut und verarbeiten dann die Schmelze, wie oben angegeben. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



$$KCNS + Fe = KCN + FeS$$

und beim Auslaugen nach der Gleichung:



$$6\,KCN + 6FeS = K_4Fe(CN)_6 + K_2S + 5\,FeS.$$

Nach GÖRLICH und WICHMANN (*D. R. P.* 82081) soll man die Schmelze vor dem Auslaugen an der Luft oxydieren. STERNBERG (*D. R. P.* 32892) will Rhodankaliumlösung mit dem doppelten Gewicht der zur Sulfidbildung nötigen Menge Eisenfeile und dem doppelten Gewicht der zur Ferrocyanbildung nötigen Menge Eisenoxydulhydrat im Autoklaven auf 110—120° erhitzen; dann sollen in 12h 80% des Rhodanids in Ferrocyanid umgewandelt sein. Nach CONROY (*Journ. Soc. chem. Ind.* **17**, 98) verläuft der Vorgang schneller, wenn man Rhodancalcium mit Eisenchlorür, molekularem Eisen und Wasser bei 140—150° im Autoklaven unter 3,5 bis 4 *Atm.* Druck behandelt:



$$Ca(CNS)_2 + 2\,Fe + FeCl_2 = CaCl_2 + Fe(CN)_2 + 2\,FeS.$$

Man nimmt das Reaktionsprodukt mit Salzsäure auf, filtriert den Eisencyanürnieder-

schlag ab und löst ihn in Kalilauge zu Ferrocyankalium. Die Ausbeute soll bei 5½stündiger Einwirkung fast quantitativ sein.

Eigenschaften. Das Ferrocyankalium, $K_4Fe(CN)_6 + 3\,H_2O$, krystallisiert in großen, gelben, monoklinen Krystallen, die sich in biegsame Lamellen spalten lassen. Sein *spez. Gew.* beträgt bei 17° 1,8533 (DEWAR). 100 Tl. Wasser lösen bei 25° 37,9 Tl. $K_4Fe(CN)_6 + 3\,H_2O$ (VALLANCE), diese gesättigte Lösung enthält 27,48 *Gew.-%* des Salzes. Über die Herstellung gut ausgebildeter Krystalle im Großbetrieb s. Krystallisationsapparate. Das Ferrocyankalium ist für den menschlichen Organismus ungiftig, wirkt aber abführend; dagegen ist es ein Pflanzengift (SUZUKI, Bull. of the Coll. of Agricult., Tokio **5**, 203).

In der Industrie dient das Ferrocyankalium zur Darstellung von Berlinerblau. Es wird in der Färberei zur Erzeugung von Dampfblau, zum Fixieren von Farbstoffen (REBER, Bull. de Rouen **1884**, 768) in der Anilinschwarzfärberei (Österr. Wollenind. **1893**, 7, 386; **1089**, 1142), beim Druck von Pararot und Naphthylaminbordeaux sowie beim Buntätzen von PRUD'HOMME-Schwarz benutzt (Pli cacheté Nr. 1431, 1903), s. auch Druckerei; ferner bedient man sich seiner beim Zementieren des Stahles und zum Schönen von eisenhaltigen Weißweinen.

Die Ausfuhr Deutschlands an Ferrocyankalium, Ferrocyannatrium und Ferricyanalkalisalzen betrug:

1910	1411 *t*	1925	358 *t*
1913	2294 „	1926	665,8 *t*
1924	484 „		

Ferrocyannatrium, $Na_4Fe(CN)_6 + 10\,H_2O$, läßt sich nach allen für Ferrocyankalium beschriebenen Verfahren durch sinngemäßen Ersatz des Kaliumsalzes durch Natriumsalz darstellen. Aus Gasreinigungsmasse soll man es nach ESOP (*Ztschr. angew. Chem.* **1889**, 305) gewinnen, indem man die Masse von löslichen Salzen befreit, mit Kalk mischt und darauf mit Natriumsulfatlösung auslaugt. In der Leuchtgasindustrie kann man Ferrocyannatrium durch Absorption der Blausäure in einer Aufschwemmung von Eisenoxydulhydrat in Sodalösung gewinnen (s. Leuchtgas).

Es entsteht auch bei der Darstellung von Cyaniden aus Stickstoff, Soda, Kohle und Eisen.

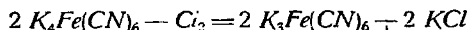
Aus Ferrocyancalciumlösungen kann man das Natriumsalz zunächst durch Fällen mit Soda darstellen; vorteilhafter ist es jedoch, Kochsalz anzuwenden. Nach dem *D. R. P.* 155 806 der ADMINISTRATION DER MINEN ZU BUCHSWEILER setzt man der Lösung eine geeignete Menge Kochsalz zu, dampft ein und scheidet das Ferrocyannatrium in der Kälte ab. Im *D. R. P.* 169 292 empfiehlt dieselbe Firma, die Lösung soweit einzudampfen, bis sich das in der Wärme schwerlösliche Doppelsalz $CaNa_2Fe(CN)_6$ auszuscheiden beginnt. Dann setzt man das Eindampfen im Vakuum bei niedriger Temperatur fort. Das Doppelsalz löst sich wieder, und beim Abkühlen scheidet sich Ferrocyannatrium aus. Darauf dampft man die Mutterlauge bei 60° weiter ein, bis sich wieder Doppelsalz auszuscheiden beginnt. Dieses trennt man von der Lösung und kühlt letztere ab; dann krystallisiert von neuem Ferrocyannatrium aus. Nun erhitzt man die Mutterlauge so hoch, daß alles Doppelsalz ausfällt, trennt es von der Chlorcalciumlösung und löst es gemeinsam mit Kochsalz in heißem Wasser. Bei 60–70° läßt man dann das Ferrocyannatrium auskrystallisieren. Es läßt sich auch ohne Eindampfen aus der Ferrocyancalciumlösung gewinnen, indem man es mit überschüssigem Kochsalz in der Kälte ausfällt. Der Niederschlag muß umkrystallisiert werden.

In einem Rührwerk mit Kühlschlange, durch welche eiskalte Chlorcalciumlösung umläuft, wird eine genau 24° *Bé* starke Lauge von Ferrocyancalcium unter fortwährendem Rühren mit festem, feinem Steinsalz versetzt, bis letzteres sich in großem Überschuß in Lösung befindet. Ferrocyannatrium fällt feinkrystallinisch als $Na_4Fe(CN)_6 + 10\,H_2O$ aus, während Chlorcalcium in Lösung bleibt. Die Masse wird nun in einer Zentrifuge von der Mutterlauge getrennt und so das Rohsalz

erhalten. Letzteres löst man in heißem Wasser bis zu einer Stärke von 27—28° *Bé* und bringt die Lösung zur Krystallisation. Diese ergibt reine handelsfähige Krystalle bis zu Haselnußgröße, die nur bei mäßiger Temperatur getrocknet werden dürfen, damit sie nicht verwittern; sie enthalten etwa 59% Blau $[Fe_7(CN)_{18}]$.

Das Ferrocyannatrium krystallisiert wie das Kaliumsalz monoklin. 100 Tl. Wasser lösen bei 25° 49,4 Tl. des Salzes, die gesättigte Lösung enthält 33,05 *Gew.-%* $Na_4Fe(CN)_6 + 10\,H_2O$. In der Industrie wird das Salz zur Darstellung von Eisencyanfarben benutzt, während man es früher vornehmlich auf $NaCN$ verarbeitete; doch stellt man es in viel geringeren Mengen als das Kaliumsalz her.

Ferricyankalium (rotes Blutlaugensalz, Rotkali), $K_3Fe(CN)_6$, gewinnt man durch Oxydation des Ferrocyankaliums. Das älteste Verfahren beruht auf der Oxydation durch Chlor:



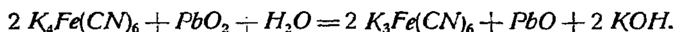
$$2\,K_4Fe(CN)_6 + Cl_2 = 2\,K_3Fe(CN)_6 + 2\,KCl$$

und wird sowohl mit dem trockenen Salz wie mit der wässerigen Lösung ausgeführt.

Beim nassen Verfahren löst man 10 Tl. Ferrocyankalium in 100 Tl. Wasser und leitet unter Umrühren Chlorgas ein, bis alles Ferrocyan oxydiert ist. Darauf neutralisiert man mit Kalilauge, dampft in einem Kupfergefäß bis auf 27° *Bé* ein und läßt das Ferricyankalium langsam krystallisieren. Die Mutterlauge wird auf 29° *Bé* eingedampft und nochmals zur Krystallisation gebracht; das nunmehr erhaltene Produkt muß jedoch umkrystallisiert werden. Die Ausbeute beträgt 85—90% d. Th.

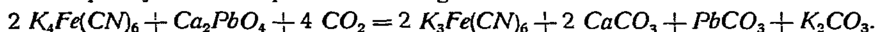
Beim trockenen Verfahren breitet man getrocknetes, gemahlenes Ferrocyankalium in Bleikammern auf Horden aus und behandelt es mit trockenem Chlorgas, bis die Umwandlung vollendet ist. Das Erzeugnis wird gewöhnlich ohne weitere Reinigung als Blaupulver zur Darstellung von Turnbullsblau verkauft.

SCHÖNBEIN empfiehlt, zur Darstellung reinen Ferricyankaliums Bleisuperoxyd oder Wismutpentoxyd als Oxydationsmittel zu benutzen:



$$2\,K_4Fe(CN)_6 + PbO_2 + H_2O = 2\,K_3Fe(CN)_6 + PbO + 2\,KOH.$$

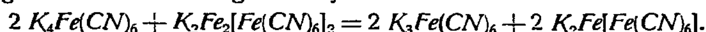
Das Superoxyd wird in die siedende Lösung eingetragen und während der Reaktion Kohlensäure eingeleitet, um das entstehende Ätzkali zu binden. Das abgeschiedene Bleicarbonat oxydiert man mit Chlorkalk wieder zu Superoxyd. KASSNER (Chem.-techn. Zentral-Anz. 8, 511) verwendet an Stelle des Bleisuperoxyds Calciumplumbat bei Gegenwart von Kohlensäure:



$$2\,K_4Fe(CN)_6 + Ca_2PbO_4 + 4\,CO_2 = 2\,K_3Fe(CN)_6 + 2\,CaCO_3 + PbCO_3 + K_2CO_3.$$

Er oxydiert auf diese Weise sowohl Ferrocyankalium- wie Ferrocyancalciumlösung und vermischt dann beide, um das in der ersten Lösung entstandene Kaliumcarbonat ebenfalls in Ferricyankalium zu verwandeln.

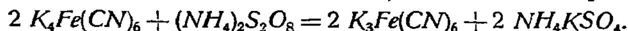
Nach WILLIAMSON (Journ. de Pharmacie 57, 231) fällt man die Lösung eines Eisenoxydsalzes mit Ferrocyankalium im Überschuß, wäscht das abgeschiedene Blau aus, verteilt es in Wasser und setzt eine nicht ganz zureichende Menge Ferrocyankalium zu:



$$2\,K_4Fe(CN)_6 + K_2Fe_2[Fe(CN)_6]_2 = 2\,K_3Fe(CN)_6 + 2\,K_2Fe[Fe(CN)_6].$$

Die Ferricyankaliumlösung trennt man vom Kaliumferrocyaneisenniederschlag und dampft sie zur Krystallisation ein.

BECK empfiehlt in den *D. R. P.* 81927 und 83966, Persulfate zur Oxydation anzuwenden:



$$2\,K_4Fe(CN)_6 + (NH_4)_2S_2O_8 = 2\,K_3Fe(CN)_6 + 2\,NH_4KSO_4.$$

Das Ferrocyankalium wird in heißem Wasser im Verhältnis 1 : 1 gelöst, die Lösung auf 60° abgekühlt und für je 1 *kg* des Salzes eine kalte Lösung von 270 *g* Ammoniumpersulfat in 500 *g* Wasser zugesetzt. Darauf muß man das Gemisch gut kühlen, da die Reaktion unter starker Wärmeentwicklung verläuft. Beim Erkalten der Lösung krystallisiert zunächst das Doppelsulfat aus. Will man Natriumpersulfat anwenden, so löst man das Ferrocyankalium im Verhältnis 1 : 1,5 und gibt bei 50° für je 1 *kg* des Salzes 282 *g* Persulfat als feines Pulver oder in *konz.* Lösung zu.

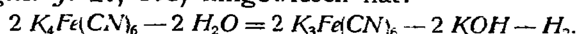
Um von vornherein möglichst reine Lösungen bei den verschiedenen Verfahren zu erhalten, soll man nach dem *D. R. P.* 69014 der *Scheideanstalt* Lösungen von Ferrocyankalium und Ferrocyancalcium gemischt oxydieren, weil dann alle Verunreinigungen in den Niederschlag gehen und etwa gelöster Ätzkalk durch Kohlensäure gefällt werden kann, wie z. B.:



$$7\,K_4Fe(CN)_6 + 3\,Ca_2Fe(CN)_6 + 2\,KMnO_4 = 10\,K_3Fe(CN)_6 + 2\,MnO + 6\,CaO.$$

Nach C. GIESEN (*D. R. P.* 327 289) wird das Kaliumcalciumdoppelsalz mit 7 Tl. Wasser verrührt und vor oder nach der Behandlung mit Chlor eine für die Bildung von Ferricyankalium äquivalente Menge Chlorkalium zugefügt. Nach beendeter Oxydation wird die Lösung filtriert, konzentriert und zur Krystallisation gebracht.

Auch auf elektrolytischem Wege läßt sich Ferricyankalium herstellen, worauf bereits SMEE (*Wagner J.* **17**, 193) hingewiesen hat:



$$2\ K_4Fe(CN)_6 + 2\ H_2O = 2\ K_3Fe(CN)_6 + 2\ KOH + H_2.$$

Da die Reaktion umkehrbar ist, muß man die Elektrolyse in getrennten, porösen Zellen vornehmen. Die ersten Vorschläge wurden von den MINEN ZU BUCHSWEILER, von PETRI und DUBOSQ gemacht. Die Bedingungen für die Elektrolyse stellte G. GRUBE fest: Die Elektrolytische Darstellung des Ferricyankaliums, Stuttgart 1913. Ein sehr großer Teil des Ferricyankaliums wird heute auf elektrolytischem Wege gewonnen. Man elektrolysiert mit Diaphragmen und bedient sich zu diesem Zwecke der von B. LEPSIUS (*B.* [1909] **42**, 2895) beschriebenen Apparatur. Da das Bad angewärmt werden muß, ordnet man die Zellen in einem großen Steinzeugtrog an, wodurch eine Isolation nach außen erreicht wird, und stellt das Ganze in ein durch Dampf heizbares, eisernes Wasserbad. Man benutzt am besten Elektroden aus Nickeldrahtnetz, bei denen in alkalischer Lösung keine Polarisation auftritt (G. GRUBE, l. c. 41). Die *konz.* Ferrocyankaliumlösung wird in die als Anodenraum dienenden Zellen gegeben, während der Kathodenraum eine sehr verdünnte Kalilauge enthält. Unmittelbar nach Beginn der Elektrolyse tritt im Anodenraum Kaliumhydroxyd auf, so daß in der Folge beide Räume alkalische Reaktion zeigen. Zur Herabsetzung der Spannung wird bei 50° elektrolysiert, welche Temperatur durch die Regulierung der Dampfzufuhr eingehalten werden muß. Bei ihrer Überschreitung tritt eine namhafte Rückzersetzung des schon gebildeten Ferricyankaliums auf. Die Spannung im Elektrolyseur soll 3,5 *V* nicht überschreiten; geht sie darüber hinaus, so sind die Wände der Zellen nicht mehr genügend durchlässig oder der Elektrolyt ist verunreinigt. Schädlich ist besonders die Anwesenheit von Calcium, das als Hydroxyd abgeschieden wird, sich auf den Kathoden ablagert und auch die Poren der Zellen versetzt. Die Elektrolyse muß so geleitet werden, daß der an der Anode entstehende Sauerstoff stets noch nicht oxydiertes Ferrocyan vorfindet und nicht ungenutzt entweicht. In einer *Amp.-h.* werden 15,8 *g* Ferrocyankalium zerlegt. Man erreicht Stromausbeuten im Durchschnitt von etwa 75%. Nach beendeter Elektrolyse wird die Lauge aus den Zellen zur Krystallisation abgezogen. Ist in der Lösung noch zuviel nicht oxydiertes Ferrocyankalium enthalten, so scheidet sich dieses gegen Ende der Krystallisation auf den roten Blutlaugensalzkrystallen ab. Je mehr Ätzkali die Lauge enthält, desto weniger löslich wird das Ferrosalz. Das elektrolytisch gewonnene Ferricyankalium ist von hellerer Farbe als das, welches man durch Oxydation mit Chlor erhält.

Über die Herstellung von Ferricyankalium ohne Anwendung eines Diaphragmas s. H. PAWECK und P. HIRSCH (*Ztschr. Elektrochem.* **34**, 684).

Eigenschaften. Das Ferricyankalium krystallisiert wasserfrei in granatroten, rhombischen Prismen vom *spez. Gew.* 1,845 (WALLACE), 1,849 (SCHIFF). 100 Tl. Wasser lösen bei 15° 40,8 Tl., bei 100° 77,5 Tl. des Salzes. Die wässerige Lösung zersetzt sich am Licht unter Rückbildung von Ferrocyankalium. In absolutem Alkohol ist das Salz unlöslich.

In der Färberei macht man ausgiebigen Gebrauch von Ferricyankalium zur Erzeugung von Blau, besonders beim Zeugdruck; auch dient das Salz zur Herstellung von Ätzpappen. Am meisten wird es zur Fabrikation lichtempfindlicher Papiere, wie man sie für Blau- und Braunpausen braucht, benutzt (VOGEL, Photograph. Mitt. **1871**, 273). Das Verfahren ist von HERSCHEL 1840 erfunden worden. In großen Mengen wird Rotkali als Abschwächer in der Filmindustrie gebraucht.

Die komplexen Eisencyanide sind auch Ausgangsstoffe für Katalysatoren zur Synthese von Ammoniak aus den Elementen, so die Alkali- und Erdalkalieisencyanide (*D. R. P.* 285 698 und 286 719), das Aluminiumferrocyanid (*E. P.* 247 225 und 253 122 [1926]), Gelbkali (*A. P.* 1 363 392 und 1 439 291, 92); siehe ferner *D. R. P.* 397 933 und *A. P.* 1 306 862. Vgl. hierzu die Zusammenstellung im Bd. **I**, 420–423 und SCHÖNFELDER (*Ber. Ges. Kohlentechn. (Dortmund-Eving)* I, 514).

Cyanfarben. Ferro- und Ferricyanwasserstoff bilden teils lebhaft gefärbte Schwermetallsalze, die als Farben benutzt werden. Die bekanntesten Verbindungen dieser Art sind das Berlinerblau, $Fe_7(CN)_{18}$, das Ferrisalz des Ferrocyanwasserstoffs, und Turnbullsblau, $Fe_5(CN)_{12}$, das Ferrosalz des Ferricyanwasserstoffs. Wissenschaftlich wird nur zwischen diesen beiden Stoffen unterschieden. In der Praxis kennt man jedoch eine verhältnismäßig große Zahl von Abkömmlingen des Berlinerblaus, des wichtigeren Körpers, die sich durch Farbe, Glanz und Feinheit äußerlich unterscheiden, aber auch in der chemischen Zusammensetzung Unterschiede aufweisen. Die Reinheit der Ausgangsstoffe beeinflußt ebenfalls die Eigenschaften des Enderzeugnisses.

Um Berlinerblau-Sorten herzustellen, wird eine Ferrocyanverbindung, $K_4Fe(CN)_6$, $Na_4Fe(CN)_6$, $Ca_2Fe(CN)_6$ u. s. w., mit einem Ferrosalz, am besten Eisenchlorür, versetzt und der entstehende Niederschlag, der sog. „Weißteig", $Fe_2Fe(CN)_6$ oder $K_2FeFe(CN)_6$, zu $Fe_7(CN)_{18}$ oxydiert. Als Oxydationsmittel wurden angegeben: Salpetersäure, Ferrichlorid und -sulfat, Chlorkalk und Salzsäure, Königswasser, Kaliumbichromat und Schwefelsäure, Kaliumchlorat und Salzsäure. Heute wird nur noch mit Kaliumchlorat oxydiert.

Der Chemismus der Blaubildung ist verwickelt und noch nicht völlig gelöst. Vgl. BOCK (*Ztschr. angew. Chem.* **1916**, 166); K. A. HOFMANN, HEINE und HÖCHTLEN (*A.* **337**, 1); MÜLLER und HANISCH (*Journ. prakt. Chem.* [2] **79**, 81; **80**, 153; **84**, 353); REIHLEN und ZIMMERMANN (*A.* **451**, 75); WORINGER (*Chem.-Ztg.* **1912**, 78).

Man unterscheidet Pariserblau, die feinste Sorte, Stahlblau, Miloriblau u. s. w. und als minderwertigste Sorte das Mineralblau. Neben der Art der Fällung und der Behandlung des Weißteigs spielt besonders die Kochdauer eine große Rolle.

Zur Herstellung von *Pariserblau* werden Lösungen von reinem Ferrocyankalium und Eisenchlorür kalt vermischt, zum Kochen erhitzt und nach Zusatz der entsprechenden Menge Salzsäure mit Kaliumchlorat oxydiert.

Dagegen wird der Weißteig für Stahlblausorten bei 60° hergestellt. Ähnlich ist das Miloriblau, das wegen seines rotstichigen Farbtons geschätzt wird. Diese Farbsorten zeigen den höchsten Kaligehalt (etwa 12%) und den niedrigsten Wassergehalt (etwa 5,5%). MÜLLER (*Chem.-Ztg.* **1927**, 923) beschreibt die Herstellung des Miloriblaus folgendermaßen:

In kleineren Holzbottichen werden unter Frischdampfzufuhr (125°) 50 *kg* Gelbkali und 45 *kg* krystallisierter Eisenvitriol getrennt in der 10fachen Wassermenge heiß gelöst. Zur Ferrosulfatlösung gibt man noch 2 *kg* Schwefelsäure von 60° *Bé.* Die Eisenvitriollösung läßt man durch Filtersäcke in einen mit Rührwerk versehenen Fällungsbottich laufen und gibt die Gelbkalilösung heiß hinzu. Der ausfallende Weißteig wird mit 35 *kg* Salzsäure von 30% versetzt und unter starkem Rühren 1h gekocht. Der Fällungsbottich ist sorgfältig emailliert und mit indirekter Dampfheizung ausgestattet. Es wird nun auf 55—60° abgekühlt und allmählich eine Lösung von 6 *kg* Kaliumchlorat in 50 *l* Wasser zugegeben. Nach etwa einstündiger Oxydation wird die ganze Masse in einem Wässerungsbottich mit der 5—10fachen Menge kalten Wassers versetzt, umgerührt und absitzen gelassen. Das Auswaschen wiederholt man 3—4mal, hebert das Wasser über dem Niederschlag ab und drückt diesen durch eine Filterpresse, wo er nochmals ausgewaschen wird. Der Farbkuchen wird nach dem Ausschlagen in faustgroßen Klumpen auf gewöhnlichen Hordenrahmen bei 60—70° getrocknet und gemahlen. Die Ausbeute aus obiger Charge beträgt 33—35 *kg*.

Für Handelszwecke wird das Berlinerblau mit anderen Stoffen verdünnt. Soll es zur Herstellung von Ölfarbe benutzt werden, so mischt man es mit Gips oder Schwerspat, zur Herstellung von Waschblau mit Kartoffel- oder Weizenstärke. Mit Chromgelb gemischtes Berlinerblau kommt als Chromgrün in den Handel. Wird das Kaliumsalz bei der Herstellung der Farben durch Ammonsalz ersetzt, so erhält man ebenfalls blaue Farben, die als Gasblau bezeichnet werden. Zu ihrer Herstellung versetzt man die Calcium- oder Natriumferrocyanidlaugen mit Ammonchlorid und verfährt in der bereits beschriebenen Weise weiter.

Das Berlinerblau ist dunkelblau und amorph und löst sich nicht in Wasser, Alkohol und verdünnten Mineralsäuren, dagegen in Oxalsäurelösung. Belichtet

man die Lösung in der Sonne, so läßt sie das Berlinerblau plötzlich ausfallen (SCHORAS, *B.* **3**, 13). Reibt man das Berlinerblau mit fetten Ölen oder Ölsäure an, so wird es äther- und chloroformlöslich (FRESENIUS und GRÜNHUT, Neueste Erfahr. u. Erfind. **27**, 179). Gemische von gleichen Teilen *konz.* Salzsäure und Alkoholen lösen das Berlinerblau farblos (COFFIGNIER, *Bull. Soc. chim. France* **1902**, 27, 696; WYROUBOFF, *Bull. Soc. chim. France* **1902**, 940). Nach WATSON SMITH (*Journ. Soc. chem. Ind.* **22**, 472) steigt die Löslichkeit mit dem Molekulargewicht des Alkohols.

Das Berlinerblau wird in seiner reinsten Form als Malfarbe benutzt (EIBNER und GERSTACKER, *Farben Ztg.* **1912**, 2272 ff.). Die unreinen Sorten dienen als Anstrichfarben.

Wasserlösliches Berlinerblau stellt man heute nur noch aus fertigem Berlinerblau in Teig her, indem man es mit 2% Oxalsäure und 10% Gelbkali in Lösungen vermischt. Mit Oxalsäure allein (1—2%) geht das Blau auch in Lösung. Die früher ausgeübten Verfahren nach GUIGNET (*Compt. rend. Acad. Sciences* **108**, 178) und MATUSCHEK (*Chem.-Ztg.* **26**, 92) haben ihre Bedeutung verloren.

Das wasserlösliche Berlinerblau ist dunkelblau, leicht in Wasser löslich und wird durch Salze und Mineralsäuren gefällt. Seine Zusammensetzung ist nach CHRÉTIEN (*Compt. rend. Acad. Sciences* **137**, 191) $KH[Fe_2(CN)_6]_2+6H_2O$ und $K_4H[Fe_2(CN)_6]_5+20H_2O$. Mit Metallsalzen gibt es in der Kälte unlösliche Niederschläge. Früher benutzte man es zur Tintenfabrikation; heute dient es außer zur Herstellung von Chrom- und Zinkgrünen noch in der Textilindustrie, zum Färben von Holz und besonders in der Papierfabrikation.

Berlinerbraun wird durch vorsichtiges Verglimmen von reinem Berlinerblau bei 250° dargestellt.

HATCHETTS-Braun ist das Kupfersalz der Ferrocyanwasserstoffsäure und wird durch Fällen von Ferrocyankaliumlösung mit Kupfervitriollösung gewonnen. Es dient als Anstrichfarbe.

Cyanurchlorid[1], 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin, bildet große, farblose, monokline Prismen von stechendem Geruch. *Schmelzp.* 145°; *Kp* 190°; reichlich löslich in Chloroform, löslich in Äther. Sehr giftig. Die Verbindung ist ein Polymerisationsprodukt des Chlorcyans *CNCl*. Man erhält sie aus diesem, wenn man es in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Äther längere Zeit stehen läßt (s. HANTZSCH und MAI, *B.* **28**, 2472 [1895]), oder aus Chlor und Blausäure unter Einwirkung des Sonnenlichtes (SERULLAS, BERZELIUS' Jahresber. **9**, 84). F. BEILSTEIN gewann die Substanz durch Behandlung von Cyanursäure mit Phosphorpentachlorid (*A.* **116**, 357 [1860]).

N / ClC ⫽CCl / N N / C / Cl

Zur Darstellung (P. KLASON, *Journ. prakt. Chem.* [2] **34**, 154 [1886]; H. H. FRIES, *B.* **19**, 2056 [1888]; O. DIELS, *B.* **32**, 692 [1899]) leitet man in 400 Tl. Chloroform, das 1% Alkohol — notwendiger Zusatz! — enthält, unter starker Kühlung Chlor bis zur Sättigung ein und läßt dann unter fortgesetztem Einleiten des Gases 100 Tl. wasserfreie Blausäure so langsam zutropfen, daß das Chlor stets im Überschuß bleibt. Man läßt 12—14^h stehen, kocht dann am Rückflußkühler, um Chlorwasserstoff, Chlor und etwa nichtpolymerisiertes Chlorcyan zu verjagen, gießt die Lösung von einer ausgeschiedenen Verbindung (Formimidchlorid *HCCl:NH*) ab und destilliert das Lösungsmittel ab. Es hinterbleibt Cyanurchlorid in einer Ausbeute von 110—120 Tl.

Verwendung. Im Cyanurchlorid sind die Halogenatome gleichartig gebunden (O. DIELS, *B.* **32**, 692 [1899]) und durch Reaktionskraft ausgezeichnet. Man kann sie leicht mit aromatischen Aminen und Phenolen (Naphtholen), Aminonaphtholsulfosäuren u. s. w. umsetzen. Man kann 1, 2 oder alle 3 Chloratome reagieren lassen und gewinnt im ersten Falle Verbindungen, die noch 2 bzw. 1 Chlor-

---

[1] Bearbeitet von G. COHN.

atom disponibel haben, die nun weiter gegen den Rest einer (gleichartigen oder verschiedenen) Komponente ausgetauscht werden können. Bei Gegenwart von Aluminiumchlorid gelingt es auch, Oxynaphthyl mit Hilfe der Naphthole in den Triazinring einzuführen. Die auf solche Weise erhaltenen Verbindungen sind einerseits als Kupplungskomponenten verwendbar, andererseits können sie, sofern sie eine Aminogruppe enthalten, diazotiert und dann gekuppelt werden. Die *Ciba* hat auf derartige Farbstoffzwischenprodukte in der Schweiz und in anderen Ländern eine Fülle von Patenten erhalten. Vgl. *Schw. P.* 103 430 [1922] und Zusätze, 116 500 [1925] und Zusätze; *D. R. P.* 433 100 [1923]; *F. P.* 572 715 [1923], 584 043 [1924] und Zusatz 30674 [1925]; *E. P.* 221 843 [1923], 220 302 [1923], 240 371 [1925]; *A. P.* 1 625 530–33 [1927], 1 551 095 [1925], 1 566 742 [1925]. Azofarbstoffe, welche mit Hilfe derartiger, den Cyanurring enthaltender Farbstoff-Zwischenprodukte hergestellt werden können, sind in folgenden Patenten der *Ciba* beschrieben: *Schw. P.* 109 481 [1923] und Zusätze, 113 867 [1924] und Zusätze; *D. R. P.* 436 179 [1923], 446 961 [1925]; *F. P.* 576 725 [1923] und Zusatz 30980 [1925]; *E. P.* 209 723 [1923]; *A. P.* 1 667 312 [1928]. Hierher gehören unter anderem folgende Farbstoffe: Chlorantinlichtgrün BL, Chlorantinlichtblau 8 GL, Chlorantinlichtrot 5 GL, Direktscharlachmarken, Direktbrillantrosa B, 3 B, verschiedene Diazobraun, Diazoechtgelb 3 GLL, 3 RL, Diazoechtgrün BL, GL, Chromrotdruck 3 B, R u. s. w.

Ebenso kann man Aminoanthrachinone, Diaminoanthrachinone, Aminoanthrachinonsulfosäuren u. s. w. auf Cyanurchlorid einwirken lassen und gelangt dann zu Küpenfarben und Zwischenprodukten, die weiteren Umformungen unterworfen werden (*Ciba, Schw. P.* 97059 [1921] und Zusätze, 108 210 [1924] und Zusätze, 111 502 [1924] und Zusätze, 108 856 [1923] und Zusätze, 123 931 [1926] und Zusätze; *D. R. P.* 390 201 [1921], 399 485 [1923], 419 727 [1924], 444 984 [1925], 424 882 [1924]; *F. P.* 552 266 [1922] und Zusätze 29761 [1924] und 30336 [1925]; *F. P.* 641 748 [1927]; *E. P.* 205 525 [1922], 231 688 [1924], 234 086 [1925], 237 872 [1925], 223 911 [1924], 278 728 [1928]; *A. P.* 1 437 783 [1922], 1 523 308 [1925], 1 568 627 [1926], 1 663 474 [1928]). Zu dieser Gruppe von Farben gehört eine Anzahl von Cibanonfarbstoffen verschiedenster Nuancen.

Schließlich hat Cyanurchlorid auch auf einem ganz anderen Gebiet, dem der Sprengstoffe, Verwendung gefunden. Es gelingt nämlich, das Halogen gegen den Rest der Stickstoffwasserstoffsäure auszutauschen — so entsteht das Cyanurtriazid — oder durch den Rest des Hydrazins. Das entstandene Cyanurtrihydrazid kann dann mit salpetriger Säure in Cyanurtriazid, Cyanurdihydrazidmonoazid und Cyanurmonohydraziddiazid übergeführt werden. Die erhaltenen Azide bzw. Gemische werden zu Initialzündern oder als Sprengstoffe gebraucht (E. Ott, *D. R. P.* 343 794, 346 811, 346 812, 350 564, 352 223, 355 926; *A. P.* 1 390 378; E. Ott und E. Ohse, *B.* **54**, 179 [1920]; Ott, *Chem.-Ztg.* **48**, 743 [1924]). *G. Cohn.*

Bromcyan, *CNBr*, bildet sich bei der Einwirkung vom Brom auf eisgekühlte Blausäure- oder Cyankaliumlösung (Schall). Nach Göpner (*Ztschr. angew. Chem.* **1901**, 355) stellt man es durch Behandeln einer wässerigen Lösung von Bromnatrium, Natriumbromat und Cyannatrium mit verdünnter Schwefelsäure bei 70° dar:



$$2\,NaBr + NaBrO_3 + 3\,NaCN + 3\,H_2SO_4 = 3\,CNBr + 3\,Na_2SO_4 + 3\,H_2O.$$

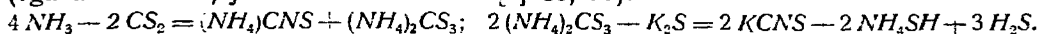
Es krystallisiert in farblosen Nadeln vom *Schmelzp.* 52° und *Kp* 61°. Man benutzt es für sich oder im Gemisch mit Cyannatrium zur Auslaugung von Golderzen (Stevens und Blackett, *Chem. News* **120**, 121, 135) und zur Schädlingsbekämpfung (*D. R. P.* 351 894); Pape-Diehl- oder Göpner-Diehl-Verfahren (Blömecke, *Österr. Ztschr. Berg-Hütten* **1899**, 489).

Rhodanverbindungen. Die Schwefelcyan- bzw. Rhodanverbindungen kommen in kleinen Mengen im tierischen Organismus vor. Bruylants (*Journ. prakt. Chem.* [2] **18**, 104) fand im Speichel 0,0748 *g* Rhodankalium, im Harn 0,00292 *g* Rhodan-

ammonium in 1 *l*. KELLING (*Ztschr. physiol. Chem.* **18**, 397) wies Rhodansalze im Mageninhalt nach. Nach EDINGER (*Ztschr. angew. Chem.* **1906**, 1686) kommen sie im ganzen Organismus vor und besitzen keimtötende Wirkung. Sie beeinflussen den Stoffwechsel und wirken abführend. Nach GSCHEIDLEN (*B.* **1877**, 1001) entstehen die Rhodanverbindungen in den Speicheldrüsen.

Die Schwefelcyanverbindungen leiten sich vom Rhodanwasserstoff ab, der aus der Cyansäure durch Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel entsteht und die Formel $CN \cdot SH$ besitzt. Sein Isomeres ist das Thiocarbimid, $S=C=NH$, von dem sich die Senföle ableiten.

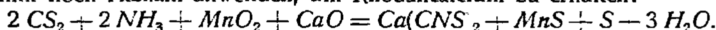
Rhodanammonium bildet sich nach ZEISE, wenn man Ammoniak auf Schwefelkohlenstoff einwirken läßt; daneben entsteht sulfokohlensaures Ammonium, das sich durch Erhitzen mit Schwefelkalium in Rhodankalium verwandeln läßt (vgl. auch GÉLIS, Journ. de Pharmacie [3] **39**, 95):



$$4\,NH_3 + 2\,CS_2 = (NH_4)CNS + (NH_4)_2CS_3; \quad 2\,(NH_4)_2CS_3 + K_2S = 2\,KCNS + 2\,NH_4SH + 3\,H_2S.$$

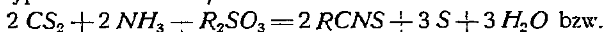
TSCHERNIAC und GÜNZBURG (*D. R. P.* 3199 und 16005) empfehlen, 100 Tl. Schwefelkohlenstoff mit 200 Tl. wässeriger, 25%iger Ammoniakflüssigkeit im Autoklaven mit Rückflußkühlung auf 110° zu erhitzen. Nach 3–4h ist die Reaktion $CS_2 + 2\,NH_3 = NH_4CNS + H_2S$ vollendet. Man läßt den Kesselinhalt unter dem Druck des Schwefelwasserstoffs in ein zweites Gefäß übertreten, trennt die Salzlösung vom unzersetzt gebliebenen Schwefelkohlenstoff und dampft sie zur Krystallisation ein.

Um die Entstehung freien Schwefelwasserstoffs und damit hohen Drucks im Autoklaven zu verhindern, setzen HOOD und SALAMON (*E. P.* 5354 [1891]) dem Reaktionsgemisch WELDON-Schlamm zu, wodurch Manganrhodanür entsteht. Nach *D. R. P.* 72644 derselben Erfinder soll man neben dem WELDON-Schlamm noch Ätzkalk anwenden, um Rhodancalcium zu erhalten:

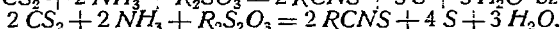


$$2\,CS_2 + 2\,NH_3 + MnO_2 + CaO = Ca(CNS)_2 + MnS + S + 3\,H_2O.$$

Doch ist die BRITISH CYANIDES CO., die Besitzerin der vorgenannten Patente, von der Benutzung des WELDON-Schlamms wieder abgegangen und wendet nur Kalk an. Man vermischt 17,5–18,5 Tl. Ammoniak in 7–15%iger Lösung mit 101–102 Tl. zu Pulver gelöschtem Kalk und 76 Tl. Schwefelkohlenstoff und erhitzt unter Rühren, bis 1–2 *Atm.* Druck erreicht sind. Darauf stellt man den Heizdampf ab. Der Druck steigt nun weiter bis auf etwa 6 *Atm.* und fällt dann wieder. Man heizt jetzt noch einmal, um die Reaktion zu beenden, kühlt darauf mit Wasser und führt die Lösung von Rhodan- und Schwefelcalcium in ein geeignetes Gefäß über. Hier befreit man sie durch Behandeln mit Kohlensäure vom Schwefelcalcium, filtriert vom kohlensauren Calcium ab und verarbeitet die Lösung auf irgend ein Rhodansalz. S. dazu auch CROWTHER und ROSSITER (*E. P.* 17846 [1893]) und BROCK, HETHERINGTON, HURTER und RASCHEN (*E. P.* 21451 [1893]). ALBRIGHT und HOOD empfehlen im *E. P.* 14154 [1894], denjenigen Teil des Kalks, der zur Bildung von Schwefelcalcium verbraucht werden würde, durch Magnesiumhydroxyd zu ersetzen. Letzteres bildet nämlich unter Druck Magnesiumsulfhydrat, das beim Erhitzen unter Atmosphärendruck in Magnesiumhydroxyd und Schwefelwasserstoff zerfällt, so daß man das Einleiten von Kohlensäure vermeidet. GOLDBERG und SIEPERMANN vermeiden nach *D. R. P.* 83454 das Auftreten freien Schwefelwasserstoffs bzw. die Bildung von Schwefelmetallen dadurch, daß sie dem Reaktionsgemisch vor der Erhitzung im Autoklaven Sulfite oder Hyposulfite zusetzen; es entsteht dann freier Schwefel:



$$2\,CS_2 + 2\,NH_3 + R_2SO_3 = 2\,RCNS + 3\,S + 3\,H_2O \text{ bzw.}$$



$$2\,CS_2 + 2\,NH_3 + R_2S_2O_3 = 2\,RCNS + 4\,S + 3\,H_2O.$$

Abweichend von den bisher beschriebenen Verfahren stellen GOERLICH und WICHMANN (*D. R. P.* 89811) Rhodanide durch Erhitzen salpetrigsaurer Salze mit Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff auf 150° im Autoklaven dar:



$$RNO_2 + CS_2 + 2\,H_2S = RCNS + 3\,S + 2\,H_2O.$$

Nach *D. R. P.* 358022 der GES. F. KOHLENTECHNIK erhält man Rhodanide aus Cyaniden durch Behandeln mit Kupfersalzen in Gegenwart von NH_3 und CuS.

Alle vorstehend beschriebenen Verfahren dürften aber ohne besondere technische Bedeutung sein, da sich das Ammoniumrhodanid aus den wässerigen Auszügen der ausgebrauchten Gasreinigungsmasse nach folgender Methode leicht gewinnen läßt und die deutschen Kokereien nach dem Rhodanat-Verfahren (s. S. 498) z. B. etwa 20000 *t* Rhodansalze jährlich herstellen könnten, wenn dafür Absatz vorhanden wäre.

Wird ausgebrauchte Gasreinigungsmasse vor ihrer Weiterverarbeitung auf Ferrocyanverbindungen mit warmem Wasser gelaugt, so erhält man Lösungen, die der Hauptsache nach schwefelsaures Ammoniak und Rhodanammonium enthalten und lohnend auf Rhodanide verarbeitet werden können. Die beiden Salze trennt man durch Krystallisation nach dem Eindampfen. Aus der nach dem Abscheiden des Sulfates verbleibenden Mutterlauge krystallisiert Rhodanammonrohsalz beim weiteren Eindampfen, das nach dem Abschleudern als Ausgangsmaterial für das reine Salz dient, während das noch in Lösung gebliebene Rhodan als unreines Kupferrhodanid erfaßt wird (s. d. S. 500).

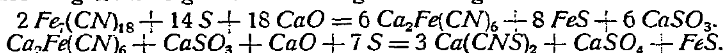
Das Rohsalz wird mit Wasser zu einer 15%igen Lauge gelöst; durch Zugabe von Schwefelbarium und Rhodanbariumlösung werden Metalle und Schwefelsäure entfernt und die Lösung eingedampft. Oberhalb 16° *Bé* zeigt eine Probe die zur Krystallisation erforderliche Stärke an. Nach

dem Ablassen krystallisiert die Lauge aus, darnach wird das Salz abgeschleudert und die Mutterlauge weiter gedampft. Dieses Mittelsalz wird in einem Steinzeuggefäß umgelöst und durch Ammoniak und Schwefelammon von den letzten Spuren Blei befreit. Die vorher durch einen Baumwollbeutel filtrierte, völlig klare Lösung zieht man, um sie einzudampfen, mittels eines Aluminiuminjektors durch Glasrohre mit Gummischlauchverbindungen in einen Aluminiumkessel, der durch die nunmehr völlig bleifreie Lösung nicht angegriffen wird. In dem in einem Wasserbad stehenden Kessel wird die Lösung eingeengt und bei 17–20° *Bé* eine Probe genommen. Sobald diese gut krystallisiert, wird die Lauge in etwa 200 *l* fassende Steinzeugtöpfe gezogen, in denen sie erkaltet. Nach 2–3 Tagen kann man die Krystalle abschleudern, die Schleuderlauge nochmals mit Mittelsalz verstärken und sie so mehrmals verwenden. Nur zur Erzielung chemisch reiner Ware muß man in Wasser lösen. Die möglichst gut abgeschleuderte Ware wird in sehr sauberen, gut bedeckten Tontöpfen aufbewahrt und erst kurz vor dem Versand auf Horden mit Pergamentpapierauflage in einem staubfreien Trockenschrank getrocknet, nötigenfalls vorher nochmals geschleudert.

Störend wirkt im Rohmaterial Sulfoharnstoff; ist er vorhanden, so löst man das Rohsalz kalt, wobei eine starke Abkühlung erfolgt, die benutzt wird, um den bei dieser Kälte unlöslichen Sulfoharnstoff von der Rhodanammonlösung zu trennen.

Das später erwähnte rohe Rhodankupfer kommt auch als Ausgangsmaterial in Frage; es läßt sich, wie weiter unten beschrieben ist, mit Schwefelbarium in Rhodanbarium verwandeln. Aus einer Rhodanbariumlösung kann man durch doppelte Umsetzung mit schwefelsaurem Ammoniak eine Rhodanammoniumlauge erhalten.

Um das in der Gasmasse enthaltene Cyan als Rhodan zu gewinnen, erhitzt man die Masse nach dem *D. R. P.* 28137 von Marasse mit Kalkmilch unter Druck über 100°; dann soll eine quantitative Umsetzung nach folgender Gleichung vor sich gehen:



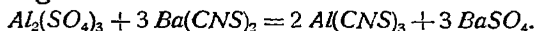
$$2\,Fe_7(CN)_{18} + 14\,S + 18\,CaO = 6\,Ca_2Fe(CN)_6 + 8\,FeS + 6\,CaSO_3.$$
$$Ca_2Fe(CN)_6 + CaSO_3 + CaO + 7\,S = 3\,Ca(CNS)_2 + CaSO_4 + FeS.$$

Dieses Verfahren hat Hölbling nachgeprüft (*Ztschr. angew. Chem.* **1897**, 162, 297) und gefunden, daß die Umsetzung selbst bei 3 *Atm.* nur 64–72% der Theorie erreicht. Jedoch gelingt es, sie quantitativ zu gestalten, wenn man statt des Kalkes Ätzbaryt oder das billigere Schwefelbarium im Überschuß (5–15%) anwendet. Es entsteht dabei neben Rhodanbarium Bariumhyposulfit. Um beide zu trennen, engt man die filtrierte Reaktionsflüssigkeit auf 1,38 *spez. Gew.* ein, läßt das Hyposulfit krystallisieren und dampft dann bis 1,75–1,79 *spez. Gew.* ein, worauf das Rhodanbarium krystallisiert.

Auch zur Gewinnung von Rhodanverbindungen unmittelbar aus dem Leuchtgase sind einige Verfahren ausgearbeitet worden, wegen deren auf den Abschnitt „Leuchtgas" verwiesen sei. Von technischer Bedeutung ist das sog. Rhodanat-Verfahren; das von Teer befreite Leucht- oder Kokereigas, das also noch Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Blausäure enthält, wird mit einer wässerigen Aufschlämmung von Schwefel gewaschen und die Lösung solange rundum geführt, bis eine genügende Konzentration von Rhodanammonium durch die Reaktion der HCN auf das Ammoniumpolysulfid erzielt ist. Vgl. auch W. Gluud und W. Klempt, *Ztschr. angew. Chem.* **40**, 660 [1927] sowie *D. R. P.* 136 397 und 192 534; *E. P.* 13653 [1901], 22710 [1902], 8166 [1903].

Rhodanammonium, $(NH_4)CNS$, krystallisiert in Blättchen oder Prismen als farbloses Salz vom *spez. Gew.* 1,31 und dem *Schmelzp.* 149°. 100 Tl. Wasser lösen bei 0° 122 Tl., bei 20° 163 Tl. Salz; dabei tritt eine starke Temperaturerniedrigung ein.

Rhodanaluminium. Rhodanaluminium kann nur in Lösung hergestellt werden und ist deswegen selten eine Handelsware. Da es in der Färberei, besonders im Kattundruck (s. Druckerei), gebraucht wird, so wird es meist an Ort und Stelle durch Zusammenleiten der Lösungen von Rhodanbarium und schwefelsaurer Tonerde gewonnen:



$$Al_2(SO_4)_3 + 3\,Ba(CNS)_2 = 2\,Al(CNS)_3 + 3\,BaSO_4.$$

Rhodanbarium, $Ba(CNS)_2 + 2\,H_2O$. Aus rohem Rhodankupfer (s. d.), welches aus den Mutterlaugen der Rhodanammonrohsalz-Krystallisation stammt, kann durch Umsetzung mit Schwefelbarium eine Rhodanbariumlösung erhalten werden:



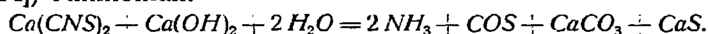
$$Cu(CNS)_2 + BaS = Ba(CNS)_2 + CuS.$$

Zu diesem Zwecke laugt man in Holzbottichen ein zur besseren Auflockerung mit Sägespänen untermischtes Rohschwefelbarium durch Wasser aus und bringt die etwa 17° *Bé* starke Lösung in ein Rührgefäß, in dem sie durch Dampf zum Sieden erhitzt wird. Hierauf wird feuchtes, der Filterpresse entnommenes Rhodankupfer (s. d.) so lange eingetragen, wie noch Schwefelbarium zu seiner Zersetzung vorhanden ist. Das Waschwasser unter 4° *Bé* nimmt man zum Lösen des Rohschwefelbariums zurück, während man die Rhodanbariumlauge unter Vakuum bis auf 60—61° *Bé* eindampft und hiernach in die Krystallisiergefäße abzieht, die aus Steinzeug, Gußeisen oder Aluminium

bestehen können. Das gut abgeschleuderte Salz wird, ohne noch besonders getrocknet zu werden, in zugedeckten Behältern aufgehoben. Beim Trocknen würde das Salz verwittern. Das in der Filterpresse verbliebene Schwefelkupfer wird in einer mit Abdampf geheizten Pfanne getrocknet und in einem Ofen abgeröstet, was ohne weitere Wärmezufuhr geschieht, wenn die Verbrennung erst einmal an einer Stelle der flach ausgebreiteten Masse eingeleitet worden ist. Das entstandene Oxyd wird in verdünnter Schwefelsäure unter Einleiten von Dampf zu Kupfersulfat gelöst. Diese Lösung dient wieder zur Bereitung des rohen Rhodankupfers (s. S. 500).

Rhodancalcium bildet sich beim Aufschluß ausgebrauchter Gasreinigungsmasse mit Kalk besonders bei höherer Temperatur (GRUBE und DULK, *Ztschr. angew. Chem.* **33**, 141 [1920]). Diese Bildungsweise benutzt MARASSE nach *D. R. P.* 28137 zur Darstellung des Salzes. Ferner gewinnt man es aus Schwefelkohlenstoff, Ammoniak und Kalk durch Erhitzen im Autoklaven (*D. R. P.* 81116), gegebenenfalls unter Zusatz von Mangansuperoxyd (*D. R. P.* 72644). TSCHERNIAC stellt es aus Gaskalk durch Auslaugen mit Wasser dar (*D. R. P.* 145 747) oder durch Einleiten von H_2S-haltigem Gas in eine wässerige Mischung von Schwefel (6 Atome) und Ätzkalk (5 *Mol.*) nach *D. R. P.* 192 534.

Rhodancalcium ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und scheidet sich aus letzterem in Nadeln ab. Es krystallisiert gewöhnlich mit 3 *Mol.* Hydratwasser, doch sind auch Komplexe mit 2 und mit 4 *Mol.* Wasser bekannt. Die Krystalle zerfließen an der Luft. Beim Erhitzen geben sie das Wasser allmählich ab. Mit Kalkmilch auf mindestens 550° erhitzt, entsteht nach CARPENTER (*Journ. Gaslight* **126**, 326 [1914]) Ammoniak:

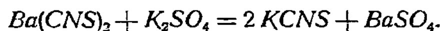


$$Ca(CNS)_2 + Ca(OH)_2 + 2\,H_2O = 2\,NH_3 + COS + CaCO_3 + CaS.$$

Wässerige Lösungen von Rhodancalcium lösen Cellulose, Celluloseester, Seide, Gelatine, aber nicht Wolle (DUBOSC, Rev. des produits chim. **26**, 507 [1923]; *Chem. Ztrlbl.* **1924**, I, 2756; SCHWEIGER, *Ztschr. physiol. Chem.* **117**, 61 [1921]). Die Lösung ist physikalischer Natur, ohne chemische Einwirkung auf den gelösten Stoff.

Auf der eigenartigen Lösewirkung für Cellulose und ihr verwandte Körper beruht hauptsächlich die Verwendung des Salzes zum Drucken von Pigmenten auf Textilgewebe (*D. R. P.* 347 276) und zur Herstellung von Vulkanfiber und ähnlichen Kunststoffen aus ungeleimtem Papier (*Holl. P.* 7580). Auch sollen Cellulosemassen durch Behandeln mit Rhodancalciumlösungen gegen Wasser unempfindlich werden (*D. R. P.* 357 972, 369 915).

Rhodankalium. Man setzt die, wie vorstehend beschrieben, gewonnene Rhodanbariumlauge in der Siedehitze durch Eintragen von gepulvertem, schwefelsaurem Kalium in einem ausgebleiten Gefäß um:



$$Ba(CNS)_2 + K_2SO_4 = 2\,KCNS + BaSO_4.$$

Darauf wird der schwefelsaure Baryt in einer Filterpresse abgepreßt und mit heißem Wasser gewaschen. Die gesamte Lauge, welche weder auf Zusatz von Kaliumsulfat noch mit Bariumrhodanid einen Niederschlag geben darf, läuft in ein Gefäß, in dem sie mit Schwefelkalium von Schwermetallen befreit wird. Sie wird durch ein Filter mit Knochenkohle geschickt und zunächst in einem kupfernen, innen zinnplattierten Vakuumverdampfer auf 39—40° *Bé* gebracht. Hiernach wird sie in einen mit Dampf heizbaren, doppelwandigen Emaillekessel abgelassen; die letzten Spuren Schwermetalle, die sie noch enthält, werden mit Schwefelbariumlösung ausgefällt; die Lauge wird auf 44—45° *Bé* eingedampft. Krystallisiert eine Probe gut, so zieht man die starke Lauge durch einen Glasheber ab, läßt sie durch ein Baumwollfilter klar in eine flache Aluminiumpfanne zum Krystallisieren laufen. Die geschleuderten Krystalle werden auf Horden getrocknet, in einem warmen Raum belassen und nach Bedarf verpackt.

Fässer, die zur Aufnahme von Rhodansalzen bestimmt sind, dürfen nur mit Holznägeln beschlagen sein. Zur Gewinnung der chemisch reinen Ware kann man schlecht ausgefallene, technische umkrystallisieren.

Rhodankalium, *KCNS*, bildet farblose Säulen vom *spez. Gew.* 1,89 und dem *Schmelzp.* 173,8—179°. 100 Tl. Wasser lösen bei 0° 177 Tl, bei 25° 239 Tl. des Salzes. Nach RÜDORFF fällt die Temperatur bei Bereitung einer Lösung von 150 Tl. Salz in 100 Tl. Wasser z. B. von 10,8° auf —23,7°.

Rhodankupfer. Rohes Rhodankupfer als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Rhodansalzen kann man aus den Mutterlaugen der Rhodanammonrohsalz-Krystallisation gewinnen. Die eisenhaltigen Endlaugen der Kupfervitriolfabrikation sind für diesen Zweck noch brauchbar. Will man jedoch das im Handel vorkommende weiße Rhodankupfer herstellen, so benutzt man eine möglichst eisenfreie Kupferlösung von etwa 25° *Bé* und eine Alkalirhodanidlauge aus der Rhodansalzfabrikation von 18—20° *Bé*. In ein mit Kupfervitriol halb gefülltes Rührgefäß leitet man Schwefeldioxyd ein und läßt die Rhodanlauge langsam zufließen. Die Flüssigkeit bringt man während der Operation auf etwa 50°.

Am Ende der Ausfällung prüft man eine filtrierte Probe mit Ammoniak auf einen Überschuß von Kupfersalz, mit Ferrichlorid auf Rhodan, von dem kaum noch Spuren vorhanden sein dürfen. Hierauf drückt man die Masse durch eine Filterpresse und laugt sie aus. Die Ablauge des rohen Rhodankupfers enthält noch namhafte Mengen schwefelsauren Ammoniaks. Dieses Preßgut wird in feuchtem Zustande weiter auf Rhodansalze verarbeitet (s. o.). Das weiße Rhodankupfer jedoch bringt man nach dem sorgfältigen Auswaschen in der Presse auf Trockenplatten und vermahlt die getrocknete Masse auf einem Desintegrator. Es wird als Zusatz für Schiffsbodenfarben, besonders in England, gebraucht.

Rhodankupfer, *CuCNS*, ein weißes Pulver, in Wasser nicht löslich, *spez. Gew.* 2,85.

Anwendung. In der Industrie benutzte man die Rhodansalze vielfach zu Zwecken der Färberei und Druckerei. So wird z. B. Rhodanammonium als Zusatz zu den Zinnsalzätzen angewendet, um eine Korrosion der Faser durch die frei werdende Salzsäure zu verhindern. Rhodancalcium und Rhodanaluminium werden als Beize beim Drucken von Alizarinrot verwendet. Es greift beim Drucken die Eisenrakel nicht an und macht geringe Verunreinigungen der Beize (Eisenverbindungen) unschädlich. Andere Rhodansalze dienen zur Herstellung von Schutzpappen, z. B. für Anilinschwarz (STARK und STROBEL, *Chemische Ind.* **1879**, 408; GLENK, *Dinglers polytechn. Journ.* **241**, 399; GAUDIT, Rev. mat. col. **1912**, 64). SCHWARZ und POJATZKI verwenden nach *D. R. P.* 18656 Gemische aus Rhodanblei, Schwefelantimon und Kaliumchlorat als Zündmasse für Streichhölzer. Rhodanquecksilber benutzte man früher zur Herstellung sog. Pharaoschlangen. Das Rhodanammonium wird noch heute in der Photographie zum Fixieren verwendet, als Quellungsmittel in der Pergamentpapierfabrikation. Rhodankupfer dient als Zusatz zu Schiffsbodenfarben gegen pflanzlichen und tierischen Anwuchs. THE UNITED ALKALI COMPANY LTD. (*D. R. P.* 97896) benutzt die Rhodanide zur Herstellung von Cyaniden. Durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure werden Sulfate unter Entwicklung von Blausäure gebildet, die durch Lauge absorbiert wird. Die industrielle Bedeutung der Rhodanverbindungen ist z. Z. sehr gering; ein Markt für Rhodansalze besteht nicht. Da aber die deutschen Kokereien jährlich etwa 20 000 *t* Rhodansalze erzeugen könnten, sucht man nach einer Großverwendung. Es sind auch eine Reihe von Reaktionen bekannt, die gegebenenfalls eine solche ermöglichen würden (s. GLUUD und KLEMPT, *Ztschr. angew. Chem.* **1927**, 659). Rhodanammon läßt sich mit Salpetersäure zu Cyanwasserstoff umsetzen. Durch Verseifen mit Schwefelsäure erhält man Ammonsulfat und als Nebenprodukt Kohlenoxysulfid (GLUUD, SCHNEIDER und SCHÖNFELDER, *Ber. Ges. Kohlentechn. (Dortmund-Eving)* I, 186). Durch Erhitzen auf 250° (*D. R. P.* 423 860) verwandelt sich Rhodanammon in Schwefelkohlenstoff und Mellon neben Ammonsulfat und Schwefelwasserstoff (GLUUD, KELLER und KLEMPT, *Ztschr. angew. Chem.* **1926**, 1071); Mellon, $C_6H_3N_9$, zerfällt nach *D. R. P.* 407 665 mit Wasserdampf bei 500° quantitativ in NH_3 und CO_2. Auch als Düngemittel wird Mellon empfohlen

(GLUUD und KLEMPT, *Ber. Ges. Kohlentechn. (Dortmund-Eving)* II, 54). Mit Wasserstoff oder wasserstoffhaltigen Gasen kann man Rhodanammon unmittelbar zu Cyanid reduzieren (GLUUD, KELLER und KLEMPT, *Ber. Ges. Kohlentechn. (Dortmund-Eving)* I, 325). Umgekehrt erhält man durch unmittelbare Oxydation nach *D. R. P.* 410418 und 411104 ebenfalls Cyanwasserstoff oder Cyanide.

Zusammenstellung der *D. R. P.* über Cyanverbindungen.

Nach BRÄUER-D'ANS, Fortschritte in der anorganisch-chemischen Industrie, Bd. I_2 (Berlin 1922), Bd. II_1 (Berlin 1925), Bd. III (Berlin 1928).

D. R. P.	Patentnehmer	Kennzeichnung des Patentinhaltes
		I. Herstellung von Cyanverbindungen.
		A. Cyansynthese aus elementarem Stickstoff.
		1. Herstellung von *CN*.
84 078	H. AITKEN	Einwirkung von *N* auf *C* in Schachtöfen
199 973	G. ERLWEIN	Einwirkung von *N* auf *C* in geschmolzenem *Fe* gelöst
220 354	R. SCHALL u. a.	Einwirkung von *N* auf *C* in Form von Holzkohle
		2. Herstellung von *HCN*.
228 539	O. DIEFFENBACH, W. MOLDENHAUER und *Griesheim*	Vereinigung der Komponenten im Lichtbogen, *C* als geschüttete Kohle
229 057	O. DIEFFENBACH, W. MOLDENHAUER und *Griesheim*	Vereinigung der Komponenten im Lichtbogen, *C* als Staub
225 073	O. DIEFFENBACH, W. MOLDENHAUER und *Griesheim*	Vereinigung der Komponenten im Lichtbogen, *C* als Kohlensäule mit Nachschub
260 599	O. DIEFFENBACH, W. MOLDENHAUER und *Griesheim*	Vereinigung der Komponenten im Lichtbogen, *C* als Kohlensäule, Gas weniger als 50% *H*
263 692	*Consortium*	Vereinigung der Komponenten im Lichtbogen, *C* als Staub, Lichtbogen metalldampfhaltig
268 277	*Consortium*	Vereinigung der Komponenten im Lichtbogen, *C* als wie vor, katalytische Dämpfe
360 891	*Scheideanstalt*	Vereinigung der Komponenten im Lichtbogen unter Druck
262 325	O. HELFFENSTEIN	aus $N_2 + C_2H_2$ im elektrischen Ofen
285 931	A. V. LIPINSKI	aus N_2 und Ölgas
406 200	R. ANDRIESSENS und *Ciba*	Einwirkung von *N*, *C*, *H* bzw. Kohlenwasserstoff im Flammbogen im heiß-kalten Rohr
		3. Herstellung von Cyaniden.
		a) Einwirkung von *N* auf Alkalimetall und Kohle.
81 769	J. F. HORNIG	Anwendung von Alkalimetalldämpfen
91 814	H. MEHNER	Metall elektrolytisch frei machen
94 493	H. MEHNER	Metall elektrolytisch frei machen
180 118	O. SCHMIDT	mit Alkalimetall in Gegenwart von Erdalkalimetall
227 320	H. MEHNER	mit Alkalimetall erzeugt im Prozeß
286 086	NITROGEN PRODUCTS CO.	mit Alkalimetall in Gegenwart katalytischen Metalls
332 580	NITROGEN PRODUCTS CO.	mit Alkalimetalldampf beladenen *N* einblasen in flüssiges Eisen, das *C* gelöst enthält
334 145	NITROGEN PRODUCTS CO.	mit Alkalimetalldampf beladenen *N* einblasen in flüssiges Eisen unter Einpressen von *C*
368 339	E. BROCH	mit Alkalimetalldampf beladenen *N* einblasen in glühenden Kohlenstoff
		b) Einwirkung von *N* auf Alkaliverbindungen und Kohle.
12 351	V. ALDER	in Gegenwart feinverteilter Metalle
24 334	V. ALDER	wie vor im Röhrenofen
32 334	V. ALDER	wie vor in Gitterkammern
18 945	V. ALDER	mit kohlenden Gasen
63 722	DE LAMBILLY	Stickstoff mit wasserstoffarmem Leuchtgas mischen
69 316	DE LAMBILLY	Stickstoff mit carburiertem Leuchtgas mischen
94 114	G. PETSCHOW	Stickstoff mit Kohle (Kohlenwasserstoff) durch geschm. Alkali
73 816	J. D. GILMOUR	mit *N* aus Rauchgas
87 780	J. W. SWAN und J. A. KENDALL	*Ni*- oder *Co*-Retorte mit *H* umspülen
150 088	J. W. SWAN und J. A. KENDALL	*Ni*- oder *Co*-Retorte mit Stahlrohransatz
244 496	J. W. SWAN und J. A. KENDALL	Cyaniddämpfe flüssig abscheiden
87 366	W. MACKEY	im elektrischen Schachtofen
293 904	G. R. LINDBLAD	im elektrischen Schachtofen
88 115	J. PFLEGER	Wärmelieferung durch teilweises Verbrennen von Reaktions-*C*
91 893	J. FINLAY	in Gegenwart von SO_2
151 644	H. MEHNER	Wärmeübertragung durch glutflüssige Massen
325 878	KVÄFVEINDUSTRIE	Cyanbildungsgemisch mit feinverteiltem *Fe* reduziert unter 550°
329 650	NITROGEN PRODUCTS CO.	Cyanbildungsgemisch mit feinverteiltem *Fe* brikettiert

D. R. P.	Patentnehmer	Kennzeichnung des Patentinhaltes
435 975	J. MICHAEL u. Co.	Kohle mit Lösung von Soda und komplexen *Fe*-Salzen tränken
212 706	N. CARO	Cyanbildungsgemisch mit Fluoriden mischen
359 773	*Griesheim*	hocherhitzt in den Reaktionsraum einführen
368 812	KVÄFVEINDUSTRIE	mit bestimmtem H_2O-Gehalt körnen
387 286	FERRO CHEMICALS INC.	mit Cyanid mischen
405 066	C. DEGUIDE	Ba_2SiO_4 mischen
448 198	N. V. NEDERLANDsche MIJNBOUW EN HANDEL-MAATSCH.	verschwelte Alkalihumate azotieren
305 613	*Griesheim*	angewandter *C* als Braunkohle oder Torf
318 286	zu LÖWENSTEIN und F. HAUFF	abgeschieden aus Kohlenwasserstoffen
361 864	H. LENTZ	Methan auf *BaO*
382 041	P. ASKENASY	aschefrei und vorher sehr hoch erhitzt
364 323	CHEM. WERKE LOTHRINGEN	Stickstoff mit Cyanbildungsgemisch beladen
364 589	W. STEGER	Kohlenstoff
321 662	KVÄFVEINDUSTRIE	Schlackenbildner mit Säuren zerlegen
311 864	A. R. LINDBLAD	Silicate mit Kalk im elektr. Ofen verschlacken
350 628	H. KOPPERS	Alkalichloride im Abstichgaserzeuger
305 612	*Griesheim*	Reaktionsgase zur Stickstofferzeugung benutzen
331 230	KVÄFVEINDUSTRIE	zur Krafterzeugung

c) Einwirkung von *N* auf Carbide.

261 508	NITROGEN Co.	Carbid unterhalb seines *Schmelzp.* erzeugen
270 662		Carbidmetall elektrolytisch frei machen

S. auch *D. R. P.* 88363, 92587, 95660; S. 1.

d) Indirekt über Metallcyanamide.

116 087	A. FRANK und N. CARO	Cyanamid mit Kohle und Alkalicarbonat schmelzen
116 088		Massen nach *D. R. P.* 88363, 92587, 95660, 108 971 wie vorst.
246 064	P. KRÜGER	Cyanamid mit Kohle und Flußmitteln elektrisch schmelzen
442 966	*Scheideanstalt*	$NaCN$ aus $CaCN_2$ durch Schmelzen mit $NaCl$
443 455		KCN / KCl
197 394	*BASF*	BaN_2C unter 1200° mit *C*-haltigen Gasen behandeln
417 018	STICKSTOFFWERKE SPANDAU	CaN_2C mit Wassergas erhitzen
330 194	ROSSLAU	K_4FeCy_6 aus $CaCN_2$, *Fe* und K_2CO_3 unter Luftabschluß

B. Cyansynthese aus Ammoniak.

1. Herstellung von *HCN*.

169 032	H. C. WOLTERECK	NH_3 mit Luft über Holzkohle leiten
151 130		Katalyse aus NH_3 und flüchtigen *C*-Verbindungen: trockene Gase mit freiem *H*
216 264	C. BEINDL	Edelmetall-Drahtnetz als Kontakt
254 068		Metalloxyde als Kontakt
281 723		Metall + Metallverbindungen als Kontakt
348 208		Kontakt unter 700° hergestellt
444 502	*I. G.*	$NH_3 + CO$ unter Druck: NH_3-Überschuß zur CO_2-Bindung
449 730		Kontakt glasige Tonerde
460 134		NH_3-Überschuß und bes. Kontakte
460 613		NH_3 + Ameisensäureester über Al_2O_3
115 725	J. MACTEAR	Ofen zum Erhitzen des Gasgemisches

2. Herstellung von NH_4CN.

75 883	W. SCHULTE und F. A. SAPP	Ofenkonstruktion
100 775	D. LANCE und DE BOURGADE	*N*, *H* und NH_3 auf glühenden *C* einwirken lassen
120 264	E. R. BESEMFELDER	Gasgemisch von Wasserdampf und Säuren befreien
122 144		Gase nach Reaktion durch gereinigte Restgase verdrängen

D. R. P.	Patentnehmer	Kennzeichnung des Patentinhaltes

3. Herstellung von Alkalicyanid.

a) Einwirkung von NH_3 auf Alkalimetall und Kohle.

D. R. P.	Patentnehmer	Kennzeichnung des Patentinhaltes
90 999	H. Y. Castner	über Amid mittels glühendem C
148 046 149 678	*Scheideanstalt*	über Amid und Cyanamid { mit festem C mit flüss. oder gasf. C-Verb.
126 241	*Scheideanstalt*	mit C in Cyanidschmelze
256 563	E. A. Ashcroft	mit C elektrolytisch

b) Einwirkung von NH_3 auf Alkaliverbindungen und Kohle.

D. R. P.	Patentnehmer	Kennzeichnung des Patentinhaltes
87 613	J. J. Hood und A. G. Salamon	unter Zusatz von feinverteiltem Zn oder Mn
74 554	G. T. Beilby	unter Zusatz fertigen Cyanids
89 594	J. Pfleger	ohne besondere Zusätze
105 051	E. Riepe	Alkalisalz als Staub mit NH_3 einblasen
121 555	J. Grossmann	mittels Schwefelleber
38 012	W. Siepermann	mittels Na_2CO_3 über Cyanat
51 562	W. Siepermann und H. Grüneberg	mittels Na_2CO_3 über Cyanat
126 441	Stassfurter Chem. Fabrik	alkaligetränkte Kohle unter Luftabschluß trocknen
126 442	Stassfurter Chem. Fabrik	alkaligetränkte Kohle vor dem Tränken entgasen
125 572	Stassfurter Chem. Fabrik	Cyanat als Nebenprodukt

C. Herstellung aus sonstigen Stickstoffverbindungen.

1. Aus Nitriden.

D. R. P.	Patentnehmer	Kennzeichnung des Patentinhaltes
91 708	J. R. Moise	Zersetzung von Borstickstoff mit Kohle und Soda
176 080	O. Schmidt	Zersetzung von Erdalkalinitriden mit Kohle und Soda
200 986 235 662	*BASF*	Zersetzung von Titanstickstoff, *Si*- oder *Al*-Stickstoff mit Kohle und Soda
412 114	F. v. Bichowsky	Zersetzung von Titannitrid mit Carbid und Soda

2. *N-O*-Verbindungen.

D. R. P.	Patentnehmer	Kennzeichnung des Patentinhaltes
93 852	A. K. Huntington	HCN durch Verpuffen von NO und C_2H_2
132 999	L. Roeder und H. Grünwald	HCN aus $N_2O + 2\,NH_3$ über glühende Kohle
196 372	G. Müller	Erhitzen von Nitraten oder Nitriten mit Kohle

3. Aus Aminen oder Amiden.

D. R. P.	Patentnehmer	Kennzeichnung des Patentinhaltes
9 409	A. G. Croix	fette Amine in glühenden Röhren zersetzen
223 027 227 780	*Scheideanstalt*	fette Amine in hocherhitztes Natrium leiten
81 237	Chem. Fabriks-A.-G.	Erhitzen von Carbazol
95 340 101 391	H. R. Vidal	aus Phospham mittels { Soda Fettsäuren
108 152	G. Glock	Formamid in geschmolzene Alkalien leiten

D. Herstellung aus stickstoffhaltigen Stoffen.

1. Aus Schlempe.

D. R. P.	Patentnehmer	Kennzeichnung des Patentinhaltes
86 913	H. Reichardt und J. Bueb	Cyanisieren der Destillationsgase in Schamottekanälen
87 725	H. Reichardt und J. Bueb	Cyanisieren der Destillationsgase in Gitterkammern
113 530	J. Bueb	Cyanisieren der Destillationsgase unter Aufheizen mit abgelagertem C
181 508	„Schlempe“	Cyanisieren der Destillationsgase einschließlich der Schlempeteergase
232 615	„Schlempe“	Cyanisieren der Destillationsgase und zwar nur der cyanisierbaren Anteile
255 440 259 501	*Scheideanstalt*	Cyanisieren der Destillationsgase in Kanälen { aus dichtem, unporösem Stoff aus überwiegend saurem Stoff
412 924	*Scheideanstalt*	Cyanisieren der Destillationsgase unter Zusatz von NH_3
339 302	F. Muhlert	Cyanisieren der Destillationsgase nach Entfernen des NH_3

2. Aus sonstigen Stoffen.

D. R. P.	Patentnehmer	Kennzeichnung des Patentinhaltes
13 594	T. RICHTERS	Vergasen unter Zusatz von K_2CO_3
139 859	KNUBLAUCH	aus Seeschlick
398 642	H. KRÄMER und A. REIFFEN	alkalische Verkohlung tierischer Abfälle
23 132	C. ENGLER und C. BADER	Tauchvorrichtung für Cyanidschmelzen

II. Herstellung von Rhodanverbindungen.

Herstellung aus Schwefelkohlenstoff.

1. Einwirkung von NH_3 ohne Zuschlag.

D. R. P.	Patentnehmer	Kennzeichnung des Patentinhaltes
3 199 7 079 16 005	J. TCHERNIAC und H. GÜNZBURG	Erhitzen im Autoklaven auf 120—130° bei 15 *Atm.*

2. Einwirkung von NH_3 mit Zuschlag.

D. R. P.	Patentnehmer	Kennzeichnung des Patentinhaltes
72 644	J. J. HOOD und A. G. SALAMON	von Basen mit WELDON-Schlamm
81 116	BRITISH CYANIDES CO.	von Basen allein
85 492	G. S. ALBRIGHT und J. J. HOOD	von Basen *MgO*
83 454 87 813	A. GOLDBERG und W. SIEPERMANN	von Sulfiten oder Hyposulfiten / Hydrosulfiden und $NH_4 \cdot HSO_3$

3. Einwirkung von Nitriten.

D. R. P.	Patentnehmer	Kennzeichnung des Patentinhaltes
89 811	GOERLICH und WICHMANN	mit H_2S erhitzen

III. Gewinnung der Cyanverbindungen.

A. Abscheidung aus Gasen.
B. Aus Gaswasser und Gasmasse.
} s. Leuchtgas.

C. Reinigung der Cyanide.

1. Behandlung von Rohcyanidschmelzen.

D. R. P.	Patentnehmer	Kennzeichnung des Patentinhaltes
83 320	H. W. CROWTHER u. a.	durch Schmelzen mit $Zn(CN)_2$
87 724	GOERLICH und WICHMANN	durch Schmelzen und Auspressen
128 360	STASSFURTER CHEM. FABRIK	durch Schmelzen und Filtrieren
111 154	*Scheideanstalt*	durch wässerige Auslaugung mit starker Sodalösung
133 259	STASSFURTER CHEM. FABRIK	durch wässerige Auslaugung unter Luftabschluß
207 886	J. TCHERNIAC	Lösung mit *HCN* und Erdalkali reinigen
130 284	STASSFURTER CHEM. FABRIK	festes Cyanid aus wässeriger Lösung durch Eindampfen von *NaCN-KCN*-Lösung
182 774	J. TCHERNIAC	festes Cyanid aus wässeriger Lösung durch Aussalzen mit Alkali
192 884	„SCHLEMPE"	festes Cyanid aus wässeriger Lösung durch Eindampfen mit Alkali
113 675	T. WILTON	Ausziehen mit flüssigem NH_3
122 825	P. MASCOW	Ausziehen mit flüssigem NH_3
129 863	STASSFURTER CHEM. FABRIK	reines Cyanid pressen als Gemisch von *NaCN* und *KCN*
194 446	„SCHLEMPE"	reines Cyanid pressen und im Vakuum trocknen

2. Vor Zersetzung schützen.

D. R. P.	Patentnehmer	Kennzeichnung des Patentinhaltes
180 925	W. SIEPERMANN	Cyanat mit Ätzalkali
352 979 403 378 447 913 443 741	*Scheideanstalt*	flüssige Blausäure: Oxalsäure zusetzen; A-Kohle, Kieselgur u. ä. als Träger; Metalle (*Cu*, *Ni*) als Stabilisatoren

IV. Umwandlung von Cyanverbindungen.

A. Von einfachen Cyaniden.

1. Cyanide in Cyanwasserstoff.

D. R. P.	Patentnehmer	Kennzeichnung des Patentinhaltes
132 294	BRITISH CYANIDES CO.	mit feinverteilten Metallen im *H*-Strom
146 847	W. FELD	in Lösung mit Salzen erhitzen
217 272	W. FELD	in Lösung mit Säuren destillieren
358 124	*Scheideanstal*	aus festen Cyaniden mit *Al*- oder *Mg*-Salzen
385 556	*Scheideanstal*	aus festen Cyaniden unter Bindung des H_2O als Krystallwasser
386 396	*Scheideanstal*	aus festen Cyaniden mit HNO_3
332 297	SALGE & CO.	Lösung mit mindestens 50% Carbonat durch CO_2 zersetzen

2. In andere Cyanide.

D. R. P.	Patentnehmer	Kennzeichnung des Patentinhaltes
427 156	E. HEENE	$Ca(CN)_2$ mit Alkalisulfat umsetzen

3. In Cyanate.

D. R. P.	Patentnehmer	Kennzeichnung des Patentinhaltes
314 629	*Riedel*	Oxydation in alkalischer Lösung mit Cl_2 oder Br_2
358 194	*Scheideanstalt*	Oxydation in alkalischer Lösung mit Peroxyden
368 520	*Scheideanstalt*	Oxydation in alkalischer Lösung elektrolytisch

4. In Rhodanide.

D. R. P.	Patentnehmer	Kennzeichnung des Patentinhaltes
358 022	GES. F. KOHLENTECHNIK	mit *Cu*-Ammoniak und *CuS* zu NH_4CNS umsetzen

5. Sonstiges.

D. R. P.	Patentnehmer	Kennzeichnung des Patentinhaltes
400 069	*Scheideanstalt*	Festes Präparat aus Cyanidlösung und Kolloiden
435 989	*Scheideanstalt*	Feste Additionsverbindung von *HCN* mit $ZnCl_2$

B. Von Rhodanverbindungen.

1. In Cyanwasserstoff.

D. R. P.	Patentnehmer	Kennzeichnung des Patentinhaltes
97 896	UNITED ALCALI	mit HNO_3 oxydieren
410 418	J. A. DU BOIS	*HCNS* bei erhöhter Temperatur mit Luft oxydieren ev. in Gegenwart von Kontakten
411 104	J. A. DU BOIS	NH_4CNS bei erhöhter Temperatur mit Luft oxydieren ev. in Gegenwart von Kontakten

2. In Cyanide.

D. R. P.	Patentnehmer	Kennzeichnung des Patentinhaltes
89 607	H. LÜTTKE	mit Zinkstaub schmelzen
404 959	GES. F. KOHLENTECHNIK	mittels H_2

3. In Cyanat.

D. R. P.	Patentnehmer	Kennzeichnung des Patentinhaltes
89 694	J. T. TCHERNIAC	Erhitzen mit Eisenoxyden
175 583	W. SIEPERMANN	Erhitzen mit Spateisenstein
175 584	W. SIEPERMANN	Erhitzen mit Zinkspat

4. In Ferrocyanverbindungen.

D. R. P.	Patentnehmer	Kennzeichnung des Patentinhaltes
32 892	A. STERNBERG	in wässeriger Lösung mit Eisenfeile und $Fe(OH)_2$ bei 110–120°
88 951	H. BOWER	in wässeriger Lösung Rhodaneisen mit *Cu* im Autoklaven
82 081	GOERLICH und WICHMANN	mit *Fe* schmelzen

C. Von Ferrocyanverbindungen.

1. In Cyanwasserstoff.

D. R. P.	Patentnehmer	Kennzeichnung des Patentinhaltes
150 551	GROSSMANN, CYANIDE PAT. SYND.	durch Kochen mit H_2SO_4 unter Aufschließen des Everittsalzes mit Alkali
153 358	GROSSMANN, CYANIDE PAT. SYND.	durch Kochen mit H_2SO_4 unter Aufschließen des Everittsalzes mit Alkalicarbonat
156 397	GROSSMANN, CYANIDE PAT. SYND.	durch Kochen mit H_2SO_4 unter Aufschließen des Everittsalzes mit Oxydationsmitteln
224 950	J. DEWRANCE und H. E. WILLIAMS	durch Kochen mit H_2SO_4 mit *Cu*-Salz
141 024	W. FELD	mit $HgCl_2$ Kochen
147 579	W. FELD	mit $HgCl_2$ unter vorheriger Verwandlung in Erdalkaliferrocyanid
157 490	W. FELD	mit $HgCl_2$ unter Regenerieren des $HgCl_2$
162 362	W. FELD	mit $HgCl_2$ nach vorheriger Behandlung mit *Mg*-Salz

D. R. P.	Patentnehmer	Kennzeichnung des Patentinhaltes
		2. In Cyanid.
55 152	E. Bergmann	Lösung mit *Ag*- oder *Cu*-Salz erwärmen
85 756	J. E. Chaster	Alkalicarbonat, *C* und Pech
86 098	G. J. Atkins	Schmelzen mit Alkalichlorid und *C*
119 957	V. Alder	Ferrocyanalkali
		3. In Ferricyansalze.
69 014	*Scheideanstalt*	Ferrocyan- gemischt mit Ferrocyanerdalkalisalzen
81 927	C. Beck	alkalisalze mit Ammoniumpersulfat
83 966		oxydieren Natriumpersulfat
327 289	C. Giesen	$K_2CaFe(CN)_6$ unter Zusatz von KCl mit Cl_2 oxydieren
400 189	J. Michael & Co.	mit Chlorkalk und CO_2 behandeln
		4. In andere Ferrocyansalze.
155 806	Buchsweiler	$Ca_2Fe(CN)_6$ mit $NaCl$ umsetzen
169 292		
212 698	C. Petri	$Na_4Fe(CN)_6$ mit KCl umsetzen
		5. Carbonylferrocyansalze in Ferrocyansalze und Cyanide.
112 217	J. Lindemann	mit *Fe* oder *Na* glühen
		V. Herstellung von Cyanamidverbindungen.
		1. Alkaliamid.
117 623	*Scheideanstalt*	NH_3 in geschmolzenes *Na*
316 137		
411 732	T. Ewan	NH_3 und *Na* in Gegenwart von Katalysatoren
273 256	*Heyden*	NH_3 in *Na*-Legierung
323 656	*BASF*	*Na* in *NaOH*-Schmelze lösen
		2. Alkalicyanamid.
124 977	*Scheideanstalt*	aus Alkali- Cyanid
148 045		amid und *C*
252 156	E. A. Ashcroft	Dicyandiamid, Tricyantriamid und *C*
139 456	*Scheideanstalt*	aus NH_3 und Erdalkalicarbonat
265 892	*Heyden*	Dialkalicyanamid aus Alkalimetall
267 595		Cyanamid und Ätzalkali
306 315	E. Heene und	aus $CaCN_2$ Alkalisulfat und H_2O unter 100°
307 011	van Haaren	und Alkalicalciumdoppelsulfat
		3. Kalkstickstoff (s. Calciumcyanamid, Bd. III, 1).
		4. Cyanamid.
164 724	*Scheideanstalt*	aus Na_2N_2C und H_2SO_4
234 630	C. H. Beringer	aus wässeriger mit Äther
252 272	*Bayer*	Lösung mit *Pb*-Salz
267 514	C. Krauss u. a.	cyanamidkohlensaurer Kalk aus $CaCN_2$
300 632	G. Zarniko	im gleichen Raum mischen und zerkleinern
302 495	H. Danneel und Lonza	$CaCN_2$ mit vor dem Aufschlämmen
302 515	Knapsack	CO_2 und Aufschlämmen im Wechsel
343 248		behandeln wie vor im Kreislauf
354 949	Wargöns A. B. und	in Cyanamidlösung unter Druck
364 972	J. H. Lidholm	bei Alkalität bis halbnormal
371 979		Flüssigkeitsmenge konstant halten
		5. Dicyandiamid.
252 273	Aussig	Kalkstickstoff polymerisieren
279 133	G. Grube und J. Krüger	
257 769	H. Immendorff	aus Cyanamidlösung
257 827	und H. Kappen	Salz aus Dicyandiamid
318 136	Stickstoffwerke Spandau	aus wässeriger Lösung von Kalkstickstoff neben Ammoniak

Analyse. Cyanwasserstoff und einfache Cyanide weist man qualitativ als Berlinerblau nach. Die zu untersuchende Lösung wird mit Kalilauge, Eisenchlorid und Eisensulfat zum Sieden erhitzt und darauf mit Salzsäure angesäuert. Je nach dem Cyangehalt entsteht sofort oder bei mehrstündigem Stehen der Blauniederschlag. Bei einer Verdünnung von 1:50000 wird die Reaktion zweifelhaft (MÖCKEL, *A.* **61**, 126). Weit empfindlicher ist die Rhodanreaktion. Die zu prüfende Lösung wird mit etwas Schwefelammonium auf dem Wasserbad eingedampft, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, filtriert und mit einem Tropfen sehr verdünnter Eisenchloridlösung versetzt; es tritt dann eine rosa bis blutrote Färbung auf. Ist der Cyangehalt sehr gering, so schüttelt man die Lösung mit Äther aus; das Rhodaneisen geht dann in diesen über, und die Reaktion wird bedeutend schärfer. Sind große Mengen von Ammoniaksalzen zugegen, so muß man stets ausschütteln, weil die Reaktion sonst ausbleibt (OFFERMANN, Zentralbl. f. Agrikulturch. **22**, 507). Der Nachweis als Rhodaneisen läßt sich noch bei einer Verdünnung von 1:4000000 führen (LINK und MÖCKEL, *Ztschr. analyt. Chem.* **1**, 362). Über den Nachweis kleiner Cyanmengen in stark gefärbten Stoffgemischen s. LOCKEMANN (*B.* **43**, 2127 [1910]), über die Auffindung in Leichenteilen AUTENRIETH (*Ztschr. angew. Chem.* **1911**, 29). Fügt man zu einer wässerigen Lösung von Blausäure einige Tropfen alkalische Phenolphthaleinlösung und etwas Kupfersulfat hinzu, so tritt eine rote Färbung ein (Empfindlichkeitsgrenze 1:500000; F. WEEHUIZEN, *Pharmaz. Zentralhalle* **46**, 256 [1905]). Ein besonders scharfes Erkennungszeichen hat L. GATTERMANN (*A.* **357**, 319 [1907]) angegeben: Zigarrenrauch erhält durch Spuren der Substanz, die der Luft beigemischt sind, einen ganz charakteristischen Geschmack. Weniger gebräuchlich ist es, Cyanwasserstoff und Cyanide nachzuweisen als Nitroprussidkalium (VORTMANN, Repert f. anal. Chem. **6**, 559), als Isopurpursäure (CHAGEMAN, Analyst **35**, 469–477 [1910]) oder durch Fällen mit Uran- oder Kobaltnitrat bei Gegenwart von Eisenoxydulsalz.

Unlösliche Cyanide schmilzt man nach FRÖHDE (*Ztschr. analyt. Chem.* **2**, 362) in der Spiritusflamme vorsichtig mit Natriumthiosulfat zu einer Perle in der Öse eines Platindrahts, bis die blaue Schwefelflamme auftritt, und taucht die Perle in sehr verdünnte, salzsaure Eisenchloridlösung ein; es tritt dann die Rhodanfärbung auf.

Zur quantitativen Bestimmung fällt man das Cyan aus schwach salpetersaurer Lösung (nicht mehr als 2% HNO_3) mit Silbernitrat, filtriert, ohne zu erwärmen, durch ein gewogenes Filter, trocknet nach dem Auswaschen bei 100° und wägt den Niederschlag. Man kann ihn nach ROSE auch $^1/_4$h lang der Rotglut aussetzen und dadurch in metallisches Silber überführen (s. dazu *A.* **77**, 102 [1851]; GREGOR, *Ztschr. analyt. Chem.* **33**, 30 [1894]; RUNNE, *Apoth. Ztg.* **24**, 288 [1909]). Gebräuchlicher als das gewichtsanalytische ist das titrimetrische Verfahren von LIEBIG. Es beruht darauf, daß Cyanidlösung beim Zusatz von Silbernitratlösung so lange klar bleibt, bis alles Cyanid in Doppelsalz übergegangen ist:



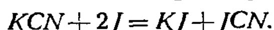
$$2\,KCN + AgNO_3 = KCN \cdot AgCN + KNO_3.$$

Nach Vollendung dieses Vorganges ruft der nächste Tropfen Silberlösung durch Bildung von freiem Cyansilber Trübung hervor. Halogenmetalle stören die Reaktion nicht, da stets zuerst die Doppelsalzbildung eintritt. Man kann daher als Indicator Jodkalium zusetzen (DENIGÈS, *Journal de Pharmac. et Chim.* **23**, 48); es fällt dann gelbes Jodsilber, wodurch der Umschlag viel schärfer wird.

Zur Ausführung der Titration stellt man sich die zu untersuchende Lösung derart her, daß die zu titrierende Menge etwa 0,1 *g HCN* bzw. deren Äquivalent enthält. Beim Vorhandensein freier Blausäure setzt man 5 cm^3 n-Natronlauge und 0,5 *g* Natriumbicarbonat zu und verdünnt auf 50 bis 60 cm^3. Die Titration wird mit $^n/_{10}$-Silberlösung unter Umschütteln bis zum Eintritt des Opalisierens ausgeführt. 1 cm^3 Silberlösung entspricht 0,005404 *HCN*. Will man Jodkalium als Indicator anwenden, so setzt man davon 0,1 *g* zu. Bei Gegenwart von Ferrocyaniden soll man stets mit Jodkalium arbeiten (TREADWELL, *Ztschr. anorgan. Chem.* **71**, 219 - 115 [1911]), weil man sonst zuviel findet.

Lösungen, die lediglich Blausäure oder Cyanmetalle (außer Cyanquecksilber) enthalten, werden zweckmäßig mit Salpetersäure angesäuert und mit $^n/_{10}$-Silberlösung im Überschuß gefällt; man filtriert durch ein trockenes Filter in einen trockenen Kolben und titriert in einem aliquoten Teil das überschüssige Silber mit $^n/_{20}$-Rhodanammoniumlösung zurück unter Anwendung von Eisenoxydsulfatlösung als Indicator (ROSE-FINKENER).

Nach SERULLAS und WÖHLER tritt bei Einwirkung freien Jods auf Cyanid folgende Umsetzung ein:



$$KCN + 2J = KJ + JCN.$$

Diesen Vorgang benutzen FORDOS und GÉLIS (*Journal de Pharmac. et Chim.* **23**, 48 [1853]) zur Titration von Cyaniden. Die zu untersuchende Lösung soll höchstens 0,05 *g HCN* enthalten. Sie wird mit 4 cm^3 n-Natronlauge und 0,5 *g* Natriumbicarbonat versetzt, auf etwa 1000 cm^3 verdünnt und mit $^n/_{10}$-Jodlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung titriert. Stärkelösung als Indicator ist in diesem Fall nicht anwendbar, da Jodcyan auf sie ebenfalls wirkt. 1 cm^3 der Jodlösung entspricht 0,001351 *g HCN*. Das Verfahren gibt ziemlich genaue Zahlen. Es läßt sich im Gegensatz zu dem von LIEBIG unmittelbar auf zinkhaltige Cyanidlaugen (von der Golderzlaugerei) anwenden.

Aus Lösungen der Erdalkalicyanide fällt man die Erdalkalien mit Sodalösung als Carbonate aus und titriert nach LIEBIG. Die Cyanide der Schwermetalle (außer Eisen) zerlegt man mit Schwefelnatrium, filtriert, schüttelt mit Bleicarbonat, filtriert wieder und titriert nach LIEBIG. Sind die Cyanmetalle unlöslich, aber durch Säure zerlegbar, so bringt man sie mit Wasser in einen Kolben mit Hahntrichter und Kühler, destilliert unter tropfenweiser Zugabe von Salzsäure und absorbiert die Blausäure in verdünnter Kalilauge, die man dann nach LIEBIG titriert. Quecksilbercyanid löst man in Wasser, setzt Ammoniak zu und reduziert mit chlorfreiem Zinkstaub. Nach der Filtration bestimmt man dann das Ammoniumcyanid im Filtrat nach ROSE-FINKENER.

Handelscyankalium. Cyanbestimmung: 100 *g* Cyankalium werden in 2 *l* kalten Wassers gelöst. 10 cm^3 davon (entsprechend 0,5 *g* Substanz) verdünnt man auf 150 cm^3, setzt zur Beseitigung

etwaigen Schwefelkaliums 1 *g* Bleicarbonat zu und titriert mit $^n/_{10}$-Silberlösung. 1 cm^3 derselben entspricht 0,01302 *g* KCN.

Cyanatbestimmung nach HERTING (*Ztschr. angew. Chem.* **1901**, 585): 0,2—0,5 *g* Substanz werden mit etwas Wasser und Schwefelsäure in der Porzellanschale auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht; dabei zerfällt das Cyanat unter Bildung von Ammoniak und Kohlensäure. Man nimmt den Rückstand mit Wasser auf und bestimmt darin das Ammoniak in bekannter Weise.

Ferrocyanbestimmung: 2,5 *g* Substanz werden mit 5 cm^3 verdünnter Schwefelsäure zur Trockne gebracht und in einer Platinschale geschmolzen. Im Rückstand bestimmt man das Eisen mit Permanganat.

Cyanamidbestimmung: Man befreit die Cyankaliumlösung von kohlensauren und ätzenden Alkalien und fällt das Cyanamid mit stark ammoniakalischer, 6%iger Silberlösung aus. Den Niederschlag filtriert man ab, wäscht ihn und behandelt ihn auf dem Wasserbad mit verdünnter Salpetersäure. Die Lösung wird filtriert, das Filter ausgewaschen und das Silber im Filtrat titriert.

Das Handelscyankalium enthält noch Feuchtigkeit, Carbonate, Ätzalkalien, Chloride und Schwefelverbindungen, die in bekannter Weise bestimmt werden.

Eisencyanverbindungen. Die löslichen Salze der Ferrocyanwasserstoffsäure werden qualitativ durch Fällen mit Eisenoxydsalzen in saurer Lösung als Berlinerblau nachgewiesen. Sehr bezeichnend ist auch das schmutzigrote Ferrocyankupfer, das mit Kupfersulfat aus schwefelsaurer Lösung fällt. Ferricyansalze geben mit Eisenoxydsalzen keinen, mit Oxydulsalzen einen blauen Niederschlag (Turnbullsblau). Das Kupfersalz der Ferricyanwasserstoffsäure ist gelbgrün. Carbonylferrocyansalze liefern mit Kupfersulfat ebenfalls einen gelbgrünen (zeisiggrünen) Niederschlag; mit Eisenoxydsalzlösung fällt ein violetter Farbstoff; ist jedoch Ferrocyansalz vorhanden, so fällt erst alles Ferrocyan als Berlinerblau aus, und dann findet erst die Bildung des violetten Niederschlags statt.

Die quantitative Bestimmung der Eisencyanverbindungen wird stets auf maßanalytischem Wege ausgeführt. Lösliche Ferrocyansalze titriert man nach DE HAËN (*A.* **90**, 160) mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung unter Oxydation zu Ferricyansalzen. Man löst einerseits 0,5 *g* Kaliumpermanganat, andererseits 20 *g* reines Ferrocyankalium je in 1 *l* Wasser, verdünnt 10 cm^3 der Ferrocyankaliumlösung mit 150 cm^3 Wasser, säuert mit verdünnter Schwefelsäure stark an und titriert nun mit der Permanganatlösung, bis die Lösung dauernd einen roten Schein zeigt. Um die Beendigung der Reaktion deutlicher zu machen, empfiehlt STONE (*Journ. Amer. chem. Soc.* **17**, 473), mit Kobaltnitrat zu tüpfeln, bis die grünliche Linie an der Berührungsstelle der Tropfen verschwindet. Nach BOLLENBACH soll man einen Überschuß an Permanganat zusetzen und diesen unter Verwendung von Eisenoxydsulfat als Indicator mit Ferrocyankaliumlösung zurücktitrieren, bis dauernd eine grünblaue Färbung (Berlinerblau) auftritt, die bei Zusatz von einem Tropfen Permanganat verschwindet.

Als besonders genaues Verfahren empfehlen RUPP und SCHIEDT (*B.* **35**, 2430) die Oxydation mit Jod. Eine Lösung, die etwa 0,4 *g* Ferrocyansalz enthält, wird mit 20 cm^3 $^n/_{10}$-Jodlösung 15' lang in geschlossener Flasche geschüttelt; dann läßt man 20' lang stehen und titriert den Jodüberschuß mit Thiosulfatlösung zurück. Die Reaktion verläuft nach:

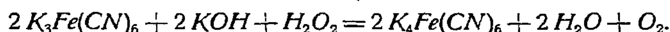


$$K_4Fe(CN)_6 + J = K_3Fe(CN)_6 + KJ.$$

Unlösliche Ferrocyanide schließt man durch Kochen mit Calciumcarbonat oder Kalilauge auf und behandelt die Lösung dann, wie beschrieben, oder man verwandelt sie durch Kochen mit Quecksilberoxyd in Quecksilbercyanid und bestimmt dieses, wie bereits angegeben.

Ferricyansalze titriert LIESCHING (*Wagner J.* **1853**, 681) mit einer empirisch eingestellten Lösung von Schwefelarsen in Schwefelnatrium mit Cochenille als Indicator. Jodkalium reduziert in stark salzsaurer Lösung Ferri- zu Ferrocyankalium unter Abscheidung von Jod (LENSSEN, *A.* **91**, 240), so daß man das Ferricyankalium jodometrisch bestimmen kann. Da jedoch die Reaktion umkehrbar ist, muß man ein Zinksalz zusetzen, damit der entstandene Ferrocyanwasserstoff als Zinksalz ausfällt. Nach MOHR (Titriermethoden 1877, 284) setzt man der verdünnten Ferricyansalzlösung festes Jodkalium zu, säuert mit *konz.* Salzsäure stark an und gibt Zinksulfatlösung im Überschuß zu. Dann neutralisiert man mit Natriumbicarbonat und titriert das Jod mit Thiosulfat, s. auch MECKLENBURG (*Ztschr. anorgan. Chem.* **67**, 322).

Nach vorgängiger Reduktion kann man Ferricyansalze auch als Ferrocyansalze in beschriebener Weise bestimmen. DE HAËN führt die Reduktion durch Kochen mit Bleioxyd, MOHR (Titriermethoden 1877, 206) mit Ferrosulfat in alkalischer Lösung aus. QUINKE (*Chem. Ztrlbl.* **1902**, I, 408) bestimmt Ferricyankalium volumetrisch im Azotometer von KNOP durch Zersetzen von Wasserstoffsuperoxyd:



$$2\,K_3Fe(CN)_6 + 2\,KOH + H_2O_2 = 2\,K_4Fe(CN)_6 + 2\,H_2O + O_2.$$

Bezüglich der Bestimmung von Cyaniden neben Rhodaniden bzw. Halogeniden und komplexen Cyaniden vgl. LANG, *Ztschr. analyt. Chem.* **67**, 1; *Ztschr. anorgan. Chem.* **142**, 229, 280; **144**, 75; OBERHAUSER, *Ztschr. anorgan. Chem.* **144**, 257; SCHULEK, *Ztschr. analyt. Chem.* **65**, 433.

Ausgebrauchte Gasreinigungsmasse. Von einer Probe, die mindestens 1 *kg* beträgt, trocknet man 250 *g* auf einem tarierten, mit Papier belegten Sieb 5—6^h lang bei 50—60° auf freier Flamme. Nach dem Erkalten bleibt die Masse noch einige Stunden an der Luft liegen, bis sie konstantes Gewicht aufweist. Darauf mahlt man sie in einer Kugelmühle oder in einem Eisenmörser und schlägt sie durch ein Sieb von 360 Maschen für 1 cm^2. Was dabei an Holzstücken od. dgl. übrig bleibt, wird mit dem Messer zerkleinert und ebenfalls durchs Sieb gedrückt.

Die Bestimmung des Berlinerblaus kann auf verschiedene Arten ausgeführt werden. Ein sehr verbreitetes Verfahren hat KNUBLAUCH (*Journ. Gasbel.* **1889**, 450) angegeben:

10 *g* der gepulverten, lufttrockenen Masse übergießt man in einem 250-cm^3-Kolben mit 50 cm^3 10%iger Kalilauge und läßt 16^h lang bei Zimmertemperatur stehen, muß jedoch während der ersten und letzten 2^h häufig umschütteln. Dann füllt man bis zur Marke auf, setzt für die feste Substanz noch 5 cm^3 zu, schüttelt gut um und filtriert durch ein trockenes Filter in einen trockenen Kolben. Darauf erhitzt man im Porzellanbecher 25 cm^3 Eisenchloridlösung (60 *g* $FeCl_3$ + 200 cm^3 *konz.* Salz-

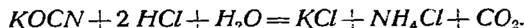
säure in 1 *l*) auf etwa 80° und läßt unter Erhitzen und Umschwenken 100 *cm*³ (= 4 *g* Substanz) des Filtrats zufließen. Das abgeschiedene Berlinerblau filtriert man durch ein Faltenfilter, wäscht 2mal mit heißem Wasser aus und zerteilt es mitsamt dem Filter in 20 *cm*³ 10%iger Kalilauge in einem Becherglas. Nach völliger Zersetzung spült man den Brei in einen 250-*cm*³-Kolben, füllt bis zur Marke auf, schüttelt mit 1 *g* frisch gefälltem Bleicarbonat und filtriert durch ein trockenes Faltenfilter in einen trockenen Kolben. 50 *cm*³ des Filtrats mischt man mit 5 *cm*³ verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) und titriert mit einer auf Ferrocyankalium eingestellten Kupfersulfatlösung unter Tüpfeln mit 1%iger Eisenchloridlösung. Gegen Ende der Reaktion filtriert man jeweils 1 *cm*³ ab und versetzt im Reagierzylinder mit der Eisenchloridlösung. Ist nach 1/2′ keine Bläuung zu bemerken, so ist die Reaktion beendet. NAUSS (*Journ. f. Gasbel.* **1900**, 696) will das Tüpfeln vermeiden, indem er das Blau alkalimetrisch bestimmt, doch erscheint sein Verfahren reichlich verwickelt.

DREHSCHMIDT (*Journ. f. Gasbel.* 1892, 221) schlägt einen anderen Weg zur Blaubestimmung ein, da ihm die von KNUBLAUCH empfohlene Reinigung nicht genügt: Man erhitzt 10 *g* der Masse im 500-*cm*³-Kolben mit 150 *cm*³ Wasser, 1 *g* Ammoniumsulfat und 15 *g* Quecksilberoxyd 1/4ʰ lang zum Sieden, wodurch alles Ferrocyan in Cyanquecksilber übergeht. Nach dem Erkalten setzt man 1 *cm*³ gesättigte Quecksilberoxydulnitratlösung und so viel Ammoniak zu, bis keine Fällung mehr erfolgt, füllt zur Marke auf, gibt für die feste Substanz 8 *cm*³ Wasser zu, mischt und filtriert durch ein trockenes Filter in einen trockenen Kolben. 200 *cm*³ des Filtrats mischt man im 400-*cm*³-Kolben mit 6 *cm*³ Ammoniaklösung und 7 *g* chlorfreiem Zinkstaub zur Überführung des Quecksilbercyanids in Cyanammonium, schüttelt eine Zeitlang, setzt 2 *cm*³ 30%iger Kalilauge zu, füllt zur Marke auf, gibt noch 1 *cm*³ Wasser zu, mischt und filtriert durch ein trockenes Filter. Nun mißt man in einen 400-*cm*³-Kolben 35 *cm*³ $^n/_{10}$-Silberlösung und 25 *cm*³ 10%iger Salpetersäure ein und läßt unter Umschwenken 100 *cm*³ des Filtrats zufließen. Darauf füllt man zur Marke auf, filtriert und titriert in 200 *cm*³ des Filtrats den Silberüberschuß mit $^n/_{10}$-Rhodanammoniumlösung und Eisenoxydsulfat als Indicator zurück. 1 *cm*³ $^n/_{10}$-Silberlösung entspricht 0,004782 *g* $Fe_7(CN)_{18}$. BURSCHELL (*Journ. f. Gasbel.* **1893**, 7) und LUBBERGER (*Journ. f. Gasbel.* 1898, 124) wollen erst den nach KNUBLAUCH gereinigten Auszug weiter nach DREHSCHMIDT verarbeiten. Über die Anwendung des FELDschen Untersuchungsverfahrens auf Reinigungsmasse s. FELD (*Journ. f. Gasbel.* **1903**, 642) und WITZEK (*Journ f. Gasbel.* **1904**, 545). Die Schwefelbestimmung durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff und die Ammoniakbestimmung in der Masse weisen keine besonderen Eigentümlichkeiten auf.

Cyanschlamm. Von der kräftig durchgerührten Substanz werden 50 *g* schnell abgewogen, im Literkolben mit 100 *cm*³ Kalilauge (1 : 3) und 200 *cm*³ Wasser bis zur Entfernung des Ammoniaks gekocht, abgekühlt, zur Marke aufgefüllt und die feste Substanz durch 10 *cm*³ Wasser ausgeglichen. Nach dem Mischen filtriert man durch ein trockenes Faltenfilter, mischt 25 *cm*³ des Filtrats mit 50 *cm*³ Wasser und 10 *cm*³ verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) und titriert mit Zinksulfatlösung unter Tüpfeln mit 1%iger Eisenchloridlösung.

Berlinerblau. Nach COFFIGNIER (*Bull. Soc. chim. France* [3], **31**, 391) erhitzt man 2 *g* Substanz mit einem Gemisch von gleichen Teilen *konz.* Salzsäure und Propylalkohol zum Sieden, bis Lösung eingetreten ist, füllt nach dem Erkalten mit demselben Gemisch auf 200 *cm*³ auf, filtriert und fällt einen aliquoten Teil des Filtrats durch Zusatz von Wasser. Dann filtriert man das abgeschiedene Blau ab, wäscht es mit Wasser und Alkohol, trocknet bei 100° und wägt. Die Gegenwart von Tonerdesulfat erschwert die Lösung des Blaus, während Kaolin und Schwerspat ohne Einfluß sind. Nach ENNA (J. intern. Soc. Leather Trades' Chemists **10**, 172) bestimmt man die Feuchtigkeit durch Trocknen bei 105 – 110°. 0,25 *g* der Probe werden zur Bestimmung des Gesamteisens mit *konz.* H_2SO_4 zuerst in der Kälte, dann in der Wärme behandelt bis zur Farblosigkeit. Es wird verdünnt, filtriert und das Unlösliche durch Trocknen bei 110° ermittelt. Im Filtrat wird das Eisen mit $KMnO_4$-Lösung titriert. In einer zweiten Probe (1 *g*) behandelt man mit 5%iger Salzsäure in der Wärme, filtriert und bestimmt im Filtrat das Eisen mit $KMnO_4$-Lösung. Die Differenz der beiden Eisenbestimmungen ergibt das vorhandene Berlinerblau.

Verbindungen der Cyansäure. Silbernitrat fällt aus der wässerigen Lösung der Cyanate weißes Silbercyanat, das im Gegensatz zu Cyan- und Rhodansilber in Salpetersäure und in Ammoniak löslich ist. Mit Bleiacetat erhält man krystallinisches, in kochendem Wasser lösliches Bleicyanat. Durch starke Mineralsäuren werden die Cyanate in Kohlensäure und Ammoniak gespalten (WÖHLER, Gilberts Ann. **43**, 157). Diese Reaktion benutzt man zur quantitativen Bestimmung des Cyanats im Cyankalium. Nach HERTING (*Ztschr. angew. Chem.* **1901**, 585) löst man 0,2 – 0,5 *g* des zu untersuchenden Cyankaliums in etwas Wasser, gibt verdünnte Salz- oder Schwefelsäure hinzu und dampft in der Porzellanschale auf dem Wasserbad zur Trockne:



$$KOCN + 2\,HCl + H_2O = KCl + NH_4Cl + CO_2.$$

Den Rückstand löst man in Wasser und destilliert nach Zusatz von Kalkmilch das Ammoniak ab, das in $^n/_{10}$-Schwefelsäure aufgefangen wird. Den Säureüberschuß titriert man mit $^n/_{10}$-Natronlauge zurück.

Rhodanverbindungen geben als kennzeichnende Reaktion mit Eisenoxydsalzen eine blutrote Färbung, s. dazu auch Cyanwasserstoff (S. 507).

Reine Rhodansalzlösungen titriert man nach VOLHARD mit $^n/_{10}$-Silberlösung und Eisenoxydsulfatlösung als Indicator. Enthalten die Lösungen keine Schwefelverbindungen, die mit Salpetersäure zu schwefelsauren Salzen oxydiert werden können, so läßt sich das Rhodan gewichtsanalytisch nach dem Verfahren von ALT (*B.* **22**, 3258) bestimmen. Die Reaktion ist folgende:



$$HCNS + 3\,O + H_2O = HCN + H_2SO_4.$$

Die Oxydation führt man mit Salpetersäure aus. Ist das Rhodan in Gasmasse zu bestimmen, so läßt man 50 *g* der letzteren mit 500 *cm*³ Wasser im Literkolben über Nacht bei Zimmertemperatur stehen, füllt dann bis zur Marke auf, setzt für die feste Masse noch 30 *cm*³ Wasser zu, mischt und

filtriert. 50 cm^3 des Filtrats erhitzt man zum Sieden, setzt heiße Chlorbariumlösung im Überschuß zu und filtriert das Bariumsulfat ab. Dann fügt man Salpetersäure im Überschuß zu, erhitzt zum Sieden, um die Blausäure zu verjagen, verdünnt mit Wasser und filtriert das Bariumsulfat ab. 1 *Mol.* des letzteren entspricht 1 *Mol.* Rhodan.

Aus Lösungen, die oxydierbare Schwefelverbindungen enthalten, wird das Rhodan als Kupferrhodanür gefällt. 50 cm^3 der Lösung mischt man mit 1 *g* Kupfervitriol (gelöst), verdünnt auf 100 cm^3 und leitet Schwefeloxyd ein. Sobald sich das weiße Rhodankupfer abgesetzt hat, filtriert man es, trocknet und verascht das Filter, mischt mit Schwefelpulver und glüht im Wasserstoffstrom bis zum gleich bleibenden Gewicht. 1 *Mol.* Kupfersulfür entspricht 2 *Mol.* Rhodan.

Über die Titration des Rhodans mit Jod s. RUPP und SCHIEDT (*B.* 35, 2191), THIEL (*B.* 35, 2766) und FELD (*Journ. f. Gasbel.* **1903**, 604), über die Bestimmung von Cyan- und Rhodanverbindungen nebeneinander und in Gemischen mit Halogen- und Schwefelmetallen s. MANN (*Ztschr. analyt. Chem.* 28, 668), RUPP und SCHIEDT (s. o.), MILBAUER (*Ztschr. analyt. Chem.* 42, 77–95).

Wirtschaftliches. Vgl. S. 484 und 491. Um 1890 kostete das Cyankalium 340–350 M je 100 *kg*, der Preis fiel allmählich und betrug 1914 nur noch 130 M.; die heutigen deutschen Inlandspreise sind 215 M. für Cyankalium und 195 M. für Cyannatrium. Gelbkali kostete um 1900 etwa 138 M., heute 160 M.; Ferrocyannatrium um 1900 etwa 108 M., heute 70–80 M. Die Überseepreise schwanken; sie sind für Cyannatrium 120–180 M., für reines Cyankalium 485–530 M., Gelbkali 130–165 M., Ferrocyannatrium 70–110 M.

Literatur: BERTELSMANN, Die Technologie der Cyanverbindungen. München 1906. – BOCK, Buntfarbenfabrikation. 1927. – BÖSSNER, Die Verwertung der ausgebrauchten Gasmasse. Wien 1902. – BRÄUER, D'ANS, Fortschritte in der anorg. Großindustrie. – P. BRUN, Cyanure industrielle. Paris 1925. – DONATH und FRENZEL, Die technische Ausnutzung des atmosphärischen Stickstoffs. Wien 1907. – FEUERBACH, Die Cyanverbindungen. Wien 1896. – GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Berlin 1928. S. 778 betr. Natriumcyanid und Natriumrhodanid. – KÖHLER, Die Industrie der Cyanverbindungen. Braunschweig 1914. – W. MOLDENHAUER, Die Reaktionen des freien Stickstoffs. Berlin 1920. — ROBINE ET LENGLEN, L'industrie des cyanures. Paris 1903. – ROSE, Mineralfarben. Leipzig 1916. – *Lunge-Berl.*

W. Bertelsmann und *F. Schuster.*

Cyarsal (*Riedel*) ist cyanmercurisalicylsaures Kalium mit 46% *Hg*. Man erhält es, indem Oxymercurisalicylsäureanhydrid unter Kühlung mit Cyankaliumlösung angerührt wird, wobei sich das Kaliumsalz abscheidet (*D. R. P.* 394 363). Geruchloses Krystallpulver, in Wasser neutral löslich, fällt Eiweiß nicht, auch nicht nach Aufkochen. In Ampullen zu 2 cm^3 in Stärken von 1% und 3% *Hg*, auch als Mischspritze mit Neosalvarsan. *Dohrn.*

Cycloform (*I. G.*), p-Aminobenzoesäureisobutylester, dargestellt nach

$NH_2-C_6H_4-CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$

D. R. P. 218 389 durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung. Bildet weiße glänzende Krystalle vom *Schmelzp.* 65°, sehr wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Äther. In Form von Paste als schmerzstillende antiseptische Wundsalbe. *Dohrn.*

Cyclohexanol, Hexahydrophenol, Hexalin (DEUTSCHE HYDRIERWERKE, Charlottenburg), Adronal, Anal (*I. G.*), Sextol (HOWARD & SONS, LTD.), ist eine amylalkohol- und campherähnlich

$CH_2\langle{CH_2-CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}\rangle CH\cdot OH$

riechende, schwer bewegliche Flüssigkeit, die bei niederer Temperatur erstarrt. In reinstem Zustande bildet die Verbindung hygroskopische Nadeln vom *Schmelzp.* 25° (23,5°). Kp_{758} 160,5°; D^{22}_4 0,947. Löslich in 28 Tl. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Diese Lösung trübt sich bei Handwärme. Technische Ware siedet von 155–160–165°, zeigt D^{20} 0,945–0,949, den Flammpunkt 68°, Brechungsindex 1,4680, Acetylierungszahl 561.

Erhitzt man Cyclohexanol in geeigneter Weise, so erhält man reichlich Erythren (*Bayer, D. R. P.* 241 895, 262 884). Die Oxydation mit Chromsäure liefert Cyclohexanon, mit Salpetersäure oder Permanganat Adipinsäure (Bd. **1**, 178). Erhitzt man Cyclohexanol mit Wasserstoff bei Gegenwart von Aluminiumoxyd unter Druck auf 420–440°, so geht es quantitativ in Cyclohexan über (A. KLING und D. FLORENTIN, *Compt. rend. Acad. Sciences* **182**, 526 [1926]). Das Phenylurethan der Verbindung schmilzt bei 82°.

Darstellung. Cyclohexanol wird stets durch Hydrierung von Phenol mit Wasserstoff gewonnen. Als Katalysator kann man kolloidales Platin verwenden (A. SKITA, *B.* 55, 139 [1922]). Doch hat dieses Verfahren nur wissenschaftliches Interesse. Im großen braucht man stets nickelhaltige Katalysatoren. Die Verwendung

hohen Druckes (IPATJEW, *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* **38**, 85, 86; **39**, 698; *B.* **40**, 1286 [1907]; A. E. OSTERBERG und E. C. KENDALL, *Journ. Amer. chem. Soc.* **42**, 2616 [1920]; A. BROCHET, *Bull. Soc. chim. France* [4] **15**, 554; **31**, 1270 [1922]; *Compt. rend. Acad. Sciences* **175**, 583 [1922]) ist überflüssig. Im übrigen bietet das oft beschriebene Verfahren (P. SABATIER und J. B. SENDERENS, *Compt. rend. Acad. Sciences* **137**, 1025 [1904]; HOLLEMAN, *Chem. Ztrbl.* **1904**, I, 727; HOLLEMAN, VAN DER SAAN und SLIJPER, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **24**, 20 [1905]; A. SKITA und RITTER, *B.* **44**, 668 [1911]; BRUNEL, *Bull. Soc. chim. France* [3] **33**, 268, 269 [1905]; *Ann. chim.* [8] **6**, 208 [1905]; FREUNDLER, *Bull. Soc. chim. France* [3] **35**, 541 [1906], BROCHET, ebenda [4] **15**, 554) keine technischen Schwierigkeiten (s. auch Reduzieren). Als Nebenprodukte erhält man stets etwas Cyclohexanon sowie andere Produkte (aus 1000 *kg* 63 *kg*), die von W. SCHRAUTH, W. WEGE und F. DANNER (*B.* **56**, 260 [1923]) ausführlich untersucht worden sind, uns aber hier nicht interessieren. Die Ausbeute an Cyclohexanol ist sehr gut. Es ist selbstverständlich, daß der verwendete Wasserstoff sorgfältigst gereinigt, insbesondere von allen Katalysatorgiften (*S*, *CN*, *As*- und *P*-Verbindungen) befreit werden muß. Die günstigste Reaktionstemperatur dürfte bei 160° liegen. Besonderer Wert ist auf die Präparierung des Katalysators zu legen. Einen sehr wirksamen Nickelkatalysator stellt die *BASF* (*D. R. P.* 352 439) her. Man teigt Nickelcarbonat mit Wasserglaslösung an, imprägniert Bimssteinstücke mit der Mischung, trocknet und reduziert bei 300—350°. Auch eine in gleicher Weise auf Bimsstein befestigte Nickel-Magnesium-Legierung ist mit Vorteil für die Hydrierung des Phenols zu gebrauchen (*BASF*, *D. R. P.* 408 811), wie überhaupt Mischkatalysatoren einem reinen Nickelkatalysator vorzuziehen sind. So empfiehlt die *Agfa* einen aus Ni_2O_3 und CuO bestehenden, bei 140—150° reduzierten Katalysator, sowie ein Gemisch von Ni_2O_3, CuO und Mn_2O_3, das bei 170—180° reduziert wurde (*D. R. P.* 383 540; *Schw. P.* 87962 [1920]).

Verwendung. Auf dem großen Lösungsvermögen des Cyclohexanols beruht seine wichtigste technische Verwendung. Es löst Nitrocellulose und ist deshalb schon von RASCHIG als Camphterersatzmittel in Vorschlag gebracht worden (*D. R. P.* 174 914). Die EASTMAN KODAK COMP., Rochester, empfiehlt im *A. P.* 1 467 097 zur Fabrikation von Celluloseestermassen ein Gemisch von Cyclohexanol und Äthylacetat. Öle lassen sich mit Celluloid oder Cellon mittels Hexalins zu Lacklösungen verarbeiten, die zur Herstellung wasserdichter Gewebe, Kupferdrahtisoliermittel u. s. w. dienen und nach Verdunstung des Lösungsmittels zu Knöpfen, Schirmgriffen, Schildpattimitationen u. s. w. bearbeitet werden können (R. DITMAR, *Ztschr. angew. Chem.* **34**, 474 [1921]). Hexalin löst auch Harze (auch manche Phenol-Formaldehyd-Harze) (W. SCHRAUTH, *D. R. P.* 349 905) und Wachse, ist deshalb zur Fabrikation von Schuhcrems, Bohnermassen, Metallputzmitteln, Holz- und Lederpolituren (P. FRIESENHAHN, *D. R. P.* 331 050), Schmiermitteln (*D. R. P.* 332 909), Linoxynlacken (*D. R. P.* 366 355) geeignet. Sikkative (Metallresinate und -linoleate) kann man mit Hexalin in flüssige Form bringen (FRIESENHAHN, *D. R. P.* 334 761). Sogar zur Extraktion von Kohle, Braunkohle und bituminösem Schiefer ist Hexalin vorgeschlagen worden (H. NOVAK und J. TREBICKY, *E. P.* 234 564 [1924]). Reinigung von Rohanthracen mit Hexalin s. Bd. **I**, 483. Ferner löst Hexalin Rohkautschuk und vulkanisierten Kautschuk und kann deshalb zur Reinigung desselben sowie bei der Verarbeitung mit Celluloid oder Cellon zusammen zwecks Herstellung plastischer Massen Verwendung finden (FRIESENHAHN, *D. R. P.* 336 146; R. DITMAR, *Chem.-Ztg.* **45**, 819 [1921]; Auto-Technik **10**, 6 [1921]; *Gummi-Ztg.* **40**, 94 [1925]). Wasserlösliche, aus Latex unter Zusatz von Schutzkolloiden erhaltene Eindampfprodukte erhalten durch einen Zusatz von Hexalin verbesserte Wirksamkeit (M. ST. STUTSCHBURY, *D. R. P.* 432 894).

Ein weiteres Anwendungsgebiet findet Hexalin in der Seifenindustrie. Hexalin wird durch Seifenlösung wasserlöslich gemacht. Man kann 10% und mehr

Hexalin der Seife einverleiben. Beim Verdünnen mit Wasser bleibt das Hexalin gelöst. Derartige Seifen haben ein großes Lösungs- bzw. Emulgierungsvermögen für Fette, Öle und Harze. Sie bringen auch Kohlenwasserstoffe in Lösung. Verwendung sehr umfangreich, für Haushaltseifen, Textil- und Industrieseifen zum Waschen von Wolle und Filz, zum Entbasten von Seidengarn, als Netzöl, Öl für Avivage, als Türkischrotölersatz (P. FRIESENHAHN, *D. R. P.* 365 160; SCHRAUTH, *Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind.* **41**, 129 [1921]; R. HUETER, ebenda **41**, 534; R. KRINGS, *Seifensieder-Ztg.* **49**, 190 [1922]; WELWART, ebenda **49**, 611, 649 [1922]; BERGO, ebenda **49**, 238, 361, 416 [1922]; *Chem.-Ztg.* **47**, 727 [1923]; P. FRIESENHAHN, *Seifensieder-Ztg.* **50**, 632 [1923]; L. MÜLLER, ebenda **52**, 233 [1925]). Handelsbezeichnungen von Hexalinseifen sind z. B. Savonade, Texapon, Texalin, Hydralin, die hauptsächlich nur in der Textilindustrie Verwendung finden. Sehr große Anwendung findet dagegen als Reinigungsmittel die Benzit-Seife (BENZIT A. G., Berlin). Sie enthält Cyklohexanol (*D. R. P.* 365 160) und die Alkalisalze der Tetrahydronaphthalinsulfosäure (*D. R. P.* 371 293), wodurch die Waschkraft der Seife, infolge des Fettlösungsvermögen des Cyklohexanols, bedeutend erhöht ist.

Setzt man der zum Mercerisieren benutzten Natronlauge Cyclohexanol und Alkohol oder Methylalkohol zu, so wird die Einwirkungsdauer auf $^1/_3$ herabgesetzt und erhöhter Glanz erzielt (CHEM. FABRIK MILCH AKT. GES., Berlin, und K. LINDNER, *D. R. P.* 430085).

Bayer empfahl im Weltkriege Hexalin in 20%iger Lösung oder als Puder zur Vernichtung von Insekten („Lausofan"). J. KREIDL empfiehlt es mit Pyridin- und Chinolinbasen zusammen als Pflanzenschutzmittel (*Ö. P.* 100 216, 100 217 [1925]), P. FRIESENHAHN als Saatgutbeize (*D. R. P.* 371 717) und als Holzkonservierungsmittel (*D. R. P.* 364 840).

Riedel verwendet Hexalin als Zusatz zu Motorbetriebsstoffen (*D. R. P.* 405 750; *E. P.* 246 094 [1925]; W. SCHRAUTH und O. v. KEUSSLER, Auto-Technik **10**, 7 [1921]). Hexalin mit Zusatz von etwas Dekalin oder Cyclohexylformiat (s. u.), die die Viscosität herabsetzen, kann in gewöhnlichen Petroleumlampen gebrannt werden (FRIESENHAHN, *D. R. P.* 340 035). Ein festes Brennmaterial, dem festen Spiritus vergleichbar, gewinnt man aus Hexalin durch Zusatz von Seife (FRIESENHAHN, *D. R. P.* 327 180).

Hexalin kann zur Darstellung von Erythren dienen (*Bayer, D. R. P.* 241 895, 262 884). Kunstharze erhält man durch Kondensation von Hexalin mit Formaldehyd (ELLIS-FOSTER COMP., *A. P.* 1 557 521 [1923]). Kondensationsprodukte mit aromatischen Sulfosäuren sollen, mit Seifen gemischt, als Wasch- und Reinigungsmittel sowie als Ersatz von Türkischrotöl dienen (*I. G., E. P.* 253 105 [1926]). Propylnaphthalinsulfonsaures Natrium und ähnliche Substanzen geben mit Hexalin haltbare Emulsionen, gleichfalls für Waschzwecke empfohlen (CHEM. FABR. POTT & Co., Dresden, *Schw. P.* 11570 [1924]).

Isobuttersäurediäthylamid bringt Hexalin in wässerige Lösung (*Boehringer, D. R. P.* 403 508).

Pyrantron ist ein Gemisch von Hexalin und Cyclohexanon, Peramylalkohol ein Gemisch von Hexalin mit n-Butylalkohol und Isopropylalkohol.

Den Eigengeruch des Hexalins kann man durch Zusatz von $^1/_2 - 1^1/_2$% Peralcol überdecken. Einer Verfärbung, die auf Rostbildung infolge mangelhafter Verzinkung der Versandfässer beruht, kann man durch rechtzeitiges Umfüllen in Glasflaschen vorbeugen (TETRALIN-VERTRIEBSGESELLSCHAFT, *Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind.* **44**, 172 [1924]).

Ester des Cyclohexanols.

Sie finden im allgemeinen die gleiche Verwendung wie die Muttersubstanz, besonders als Lösungsmittel.

Cyclohexylformiat, Adronolformiat, Hexalinformiat, $C_6H_{11}O \cdot CHO$, entsteht bei längerem Stehen von Hexalin mit krystallisierter Ameisensäure (BRUNEL,

Bull. Soc. chim. France [5] **33**, 273; *Ann. Chim.* [8] **6**, 240. Farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die bei 0° nicht erstarrt. *Kp* 162,5°; $D^{?}$ 1,010. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Eisessig. Das technische Produkt siedet bei 150—159°; D^{20} 0,973; Flammpunkt 51°. Eignet sich besonders zur Lösung von Metallresinaten und -linoleaten für Lack- und Anstrichfarben (FRIESENHAHN, *D. R. P.* 334 761).

Cyclohexylacetat, Adronolacetat, Hexalinacetat, Sextate,

$C_6H_{11}O \cdot CO \cdot CH_3$,

entsteht beim Kochen von Hexalin mit Essigsäureanhydrid (BAEYER, *A.* **278**, 99 [1894]). Technisch wird es durch direkte Veresterung von Cyclohexanol mit Essigsäure — nach ähnlichen Verfahren wie Amylacetat — dargestellt (vgl. auch CAUQUIL *Journ. Chim. physique* **23**, 586 [1926]). Dem Amylacetat ähnlich riechende Flüssigkeit *Kp* 175—177°; n_D^{20} 1,4885. Das technische Produkt siedet bei 164—180°, hat D^{20} 0,966 und den Flammpunkt 64° (nach A. NOLL, *Chem.-Ztg.* **51**, 546 [1927]; *Kp* 170—173°; D^{15} 0,9744; Flammpunkt 58°). Hexalinacetat ähnelt in seinen wesentlichen Eigenschaften dem Amylacetat. Es löst Celluloseester und Celluloid (*BASF, D. R. P.* 251 351) und ist deshalb besonders zur Fabrikation von Zaponlacken geeignet. Wasserfrei und nahezu säurefrei, bleibt es auch bei längerem Lagern unzersetzt. Die Verdunstungsgeschwindigkeit ist etwas geringer als die des Amylacetats. Die Lösung der Lacke hinterläßt einen widerstandsfähigen, festen und klaren Film. Hexalinacetat löst reichlich Harze, ungeschmolzene Kopale, Kunstharze (Bakelite). Man erhält hochkonzentrierte, streichfähige Lösungen (W. SCHRAUTH, *D. R. P.* 351 688). Löst auch Metallresinate und -linoleate (*Farben Ztg.* **26**, 647 [1920]). Die Viscosität der Lösungen kann durch Zusatz von Aceton, Äther, Alkohol, Benzol oder Benzin herabgesetzt werden. Löst auch Farbstoffe. Zusatz von Ricinusöl zu den Lösungen liefert elastische Lacke für die Leder- und Kunstlederindustrie (A. NOLL, a. a. O.). Über die physiologische Wirkung der Dämpfe s. K. B. LEHMANN, Arch. Hygiene 78 [1913] 260; Z. Gewerbehyg. **1**, 503 [1913].

Adipinsäuredicyclohexylester, $C_6H_{11}O \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot OC_6H_{11}$. Aus den Komponenten mit Chlorwasserstoff durch 2stündiges Erhitzen dargestellt (TETRALIN G. M. B. H., Berlin, *D. R. P.* 406 013). *Schmelzp.* 38°; *Kp* 315—325°. Wird zum Weich- und Geschmeidigmachen von Filmen empfohlen (s. auch Bd. **I**, 178).

Phthalsäuredicyclohexylester, $C_6H_{11}O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OC_6H_{11}$. Aus Hexalin und Phthalsäureanhydrid (*Du Pont, A. P.* 1 643 393; *M. L. B., D. R. P.* 367 106). Zusatz zu Celluloseestern für plastische Massen, Filme, Lacke; erhöht ihre Geschmeidigkeit und Biegsamkeit.

Gemischte Ester der Phthalsäure mit Hexalin und Butylalkohol, Isopropylalkohol, Benzylalkohol stellt *Du Pont* (*A. P.* 1 643 393) her, um sie als Campherersatzmittel und Weichmachungsmittel für Nitrocelluloselacke zu verwenden

Methylcyclohexanol, Hexahydrokresol, Methyladronol, Methylanon (*I. G.*), Methylhexalin, Heptalin, Hydrolin, $CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot OH$, ist ein Gemisch der 3 isomeren Hexahydrokresole, die bekanntlich jedes in einer Anzahl stereoisomerer Formen erhältlich sind (A. SKITA, *Ztschr. angew. Chem.* **34**, 230 [1921]; *A.* **431**, 1 [1922]; L. MASCARELLI, *Rendiconti Accad. dei Lincei, Roma* [5] **31**, II, 116 [1922]; G. A. GOUGH, M. HUNTER und J. KENYON, *Journ. chem. Soc. London* **1926**, 2052; W. AUWERS, *Chem. Ztrlbl.* **1927**, II, 1564). Die gewöhnliche o-Verbindung hat *Kp* 165° (167—168°); D^{18} 0,930 (D_4^{20} 0,927), die gewöhnliche m-Verbindung: *Kp* 172,5° (Kp_{17} 80—81°); D^{18} 0,918 (D_4^{20} 0,918), die gewöhnliche p-Verbindung: *Kp* 173° (172,5—172,8°); D^{18} 0,919 (D_4^{20} 0,917) (G. WEISSENBERGER und F. SCHUSTER, *Monatsh. Chem.* **45**, 413 [1925]; v. AUWERS; *Chem. Ztrlbl.* **1927**, II, 1564; s. auch W. HERZ und W. BLOCH, *Ztschr. physikal Chem.* **110**, 23 [1924]). Technische Ware zeigt den *Kp* 170—180°; D^{20} 0,927; Flammpunkt 68°; Brechungsindex 1,4635; Acetylierungszahl 492 (WELWART, *Chem.-Ztg.* **47**, 727 [1923]). Der Geruch ähnelt dem des

Amylalkohols, ist aber schwächer. Wenig löslich in Wasser. Die Oxydation der p-Verbindung mit Permanganat oder Salpetersäure liefert β-Methyladipinsäure (Bd. I, 178).

Die Darstellung des Methylhexalins aus dem Gemisch der 3 Kresole gleicht völlig der des Hexalins.

Auch die Verwendung ist im wesentlichen die gleiche. Am wichtigsten ist die Verwendung als Seifenzusatz. Methylhexalinseifen sind klar in Wasser löslich, besitzen großes Schaumvermögen und beträchtliche Emulgierfähigkeit für alle möglichen organischen Verbindungen. Sie finden ihr Anwendungsgebiet in Wollwäschereien und chemischen Reinigungsanstalten (*Seifenfabrikant* 41, 129 [1921]). Billige Transparentseifen stellt man mit Diaphanöl, einem Gemisch von Methylhexalin mit ölsaurem Alkali, her (H. KASARNOWSKI, *Seifensieder-Ztg.* 52, 365 [1925]). Hydrohexalin ist ein wasserlösliches Seifenpräparat, gebraucht in Wollwäschereien und Kammgarnspinnereien (FRIESENHAHN, *Seifensieder-Ztg.* 50, 632 [1923]). Weiter braucht man Methylhexalin für Fabrikation von Schuhcrems, Bohnermassen, Lederpolituren (FRIESENHAHN, *D. R. P.* 331 050), Metallputzmitteln (KOELSCH, *D. R. P.* 393 161), als Lösungs- und Plastifizierungsmittel für Kautschuk (R. DITMAR, Auto-Technik 16, 6 [1921]; *Gummi-Ztg.* 40, 94 [1925]). Es wird als Zusatz zu Pflanzenschutzmitteln empfohlen (J. KREIDL, *Ö. P.* 102 956 [1924]). Verwendung als Waschöl für Naphthalin (G. WEISSENBERGER, *Ztschr. angew. Chem.* 40, 776 [1927]).

Hydrolinöl ist ein Gemisch von Methylhexalin und Alkohol, Permetol ein Gemisch von Methylhexalin und Tetrachloräthan.

Methylcyclohexylformiat, Methylhexalinformiat, $CH_3 \cdot C_6H_{10}O \cdot CHO$. *Kp* 173—180°; D^{20} 0,957; Flammpunkt 64°.

Methylcyclohexylacetat, Methylhexalinacetat.



$$CH_3 \cdot C_6H_{10}O \cdot CO \cdot CH_3.$$

Kp 176—193°. D^{20} 0,941; Flammpunkt 65°. Ähnelt in seinen Eigenschaften dem Amylacetat.

Verwendung der beiden Ester, namentlich des Acetats, zur Herstellung von Zaponlacken u. s. w., ganz wie das niedere Homologe, als Lösungs- und Weichhaltungsmittel für Celluloseester (A. NOLL, *Farben Ztg.* 32, 1553; *Papierfabrikant* 25, 65; *Chem-Ztg.* 51, 567 [1927]).

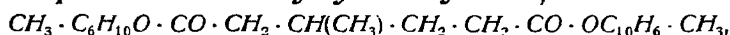
Adipinsäure-di-methylcyclohexylester,



$$CH_3 \cdot C_6H_{10}O \cdot CO \cdot [CH_2]_4CO \cdot OC_6H_{10} \cdot CH_3,$$

Sipalin AOM (DEUTSCHE HYDRIERWERKE, Charlottenburg), s. Bd. I, 178.

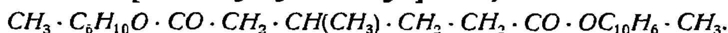
Methyladipinsäure-di-methylcyclohexylester,



$$CH_3 \cdot C_6H_{10}O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OC_{10}H_6 \cdot CH_3,$$

Sipalin MOM (Bd. I, 178).

Adipinsäure-di-[2-methylcyclohexyl]ester,



$$CH_3 \cdot C_6H_{10}O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OC_{10}H_6 \cdot CH_3.$$

Kp_{11} 225—226° (TETRALIN G. M. B. H., Berlin, *D. R. P.* 406 013).

Diese Adipinsäureester sind Weichhaltungs- und Plastifizierungsmittel für Celluloseester.

Analytisches. Nachweis von Methylhexalin in Textilölen: man behandelt das Produkt mit Wasserdampf und stellt aus dem übergegangenen Öl mit Benzoylchlorid den Benzoesäureester her (angenehm riechendes Öl; $D < 1{,}0$; Brechungsindex 1,5103) (J. MARCUSSON, *Chem.-Ztg.* 49, 656 [1925]). Nachweis von Hexalin und Methylhexalin in Seifen: Man zersetzt mit Schwefelsäure, treibt mit Wasserdampf über und bestimmt den *Kp* (Hexalin etwa 160°, Methylhexalin etwa 165—170°). Das Destillat kann man nach Zusatz von Alkali erneut destillieren, mit Xylol ausschütteln und in diesem eine Acetylierung vornehmen, die weiteren Aufschluß gibt (M. JAKEŠ, *Seifensieder-Ztg.* 51, 859, 877 [1924]). Bestimmung von Methylhexalin in Gemischen mit Tetralin: K. LINDNER und J. ZICKERMANN, *Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind.* 44, 265; *Chem. Ztrlbl.* 1924, II, 872; *Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze* 34, 199; *Chem. Ztrlbl.* 1927, II, 1379.

Literatur: W. SCHRAUTH, *Farben Ztg.* 26, 647 [1920]. — J. H. FRYDLENDER, Rev. Prod. Chim. 23, 723 [1920]; 26, 362 [1923]. *G. Cohn.*

CH_2
H_2C CH_2
H_2C CO
CH_2

Cyclohexanon, Ketohexamethylen, Pimelinketon. ist ein farbloses, leicht bewegliches, neutral reagierendes Öl, dessen Geruch an den des Acetons und an Pfefferminz erinnert. E_p -45^0; *Kp* 156,1–156,8°; D_0^{20} 0,947. Das technische Produkt siedet zwischen 150–156°, hat D^{15} 0,9543 und den Flammpunkt 44°. Löslich in Wasser. Wird aus der Lösung durch Ammoniumsulfat ausgeschieden. Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure Adipinsäure (Bd. **I**, 178).

Die Verbindung bildet sich bei der Destillation von Pimelinsäure mit Kalk (J. WISLICENUS und MAGER, *A.* **275**, 362 [1893]; A. BAEYER, *A.* **278**, 101 [1894]). Man stellt sie durch Oxydation von Cyclohexanol (S. 510) mit Bichromatmischung (BAEYER, *A.* **278**, 100) oder mit Chlor bei Gegenwart von Wasser und Calciumcarbonat (KÖTZ, *A.* **358**, 194 [1908]) her. Zweckmäßig ist auch die katalytische Oxydation. Man leitet rohes Cyclohexanol, das schon eine gewisse Menge (etwa 10%) des Ketons enthält, in Dampfform über fein verteiltes Kupfer bei etwa 280° (BONVEAULT, *Bull. Soc. chim. France* [4] **3**, 123 [1908]; A. F. HOLLEMAN, VAN DER LAAN und SLIJPER, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **24**, 20 [1905]; vgl. E. E. GARLAND, E. E. REID, *Journ. Amer. chem. Soc.* **47**, 2333 [1925]; S. KOMATSU und B. MASMUOTO, *Chem. Ztrlbl.* **1926**, I, 1361; T. HARA, ebenda **1926**, II, 2657). Bewährt bei diesem Prozeß hat sich auch der Nickelkatalysator der *BASF* (*D. R. P.* 352 439), erhalten durch Mischen von Nickelcarbonat mit Bimsstein und Wasserglaslösung, Trocknen der Mischung und Reduktion mit Wasserstoff bei 300–350°.

Verwendung. Cyclohexanon eignet sich zum Reinigen von Rohanthracen (Bd. **I**, 483). Es löst leicht Celluloseester auf und dient deshalb unter den Namen Anon und Sexton als Lacklösungsmittel (A. NOLL, *Chem.-Ztg.* **51**, 547 [1927]). Es läßt sich weitgehend mit billigen Solvenzien (Benzol, Spiritus, Benzin, Butylalkohol) verschneiden (*BASF, D. R. P.* 406 924), löst auch basische Farbstoffe (Methylviolett, Viktoriablau, Diamantgrün, Fuchsin, Rhodamin, Auramin) (*I. G., Schw. P.* 115 116 [1925]). Die *BASF* empfiehlt solche Celluloseesterlösungen zum Kleben von Leder (*D. R. P.* 339 796; *E. P.* 146 498 [1920]). Man kann ferner mit Cyclohexanon Celluloseestermassen herstellen (H. DREIFUS, *A. P.* 1 395 401; ST. J. CARROLL, *A. P.* 1 467 101, übertragen an EASTMAN KODAK CO., Rochester). Weiter wird Cyclohexanon zur Härtung von nitrocellulosehaltigen gekörnten Pulvern in Vorschlag gebracht (W. D. BORLAND, T. J. NOLAN und NOBELS EXPLOSIVES CO. LTD., *E. P.* 196 108 [1922]), zur Herstellung von Linoxynlösungen (P. FRIESENHAHN, *D. R. P.* 366 355), von Schuhcremes, Bohnermassen, Metallputzmitteln, Holz- und Lederpolituren (FRIESENHAHN, *D. R. P.* 331 050), als Zusatz zu Motortreibmitteln (*D. R. P.* 393 627). Mit Hilfe von etwas Seife kann man es wie Spiritus in feste Formen bringen und solche Massen als Heiz- und Leuchtmittel verwenden (FRIESENHAHN, *D. R. P.* 327 180). FRIESENHAHN (*D. R. P.* 336 146) schlägt Cyclohexanon zur Abscheidung von Kautschuk aus Rohkautschuk und vulkanisierten Abfällen vor. *Bayer* (*D. R. P.* 349 870) will es zur Schädlingsbekämpfung verwenden.

Die *BASF* stellt aus Cyclohexanon auf mannigfache Weise harzähnliche Produkte her (*D. R. P.* 337 993, 339 107, 403 646, 407 668; *E. P.* 170 351 [1920]).

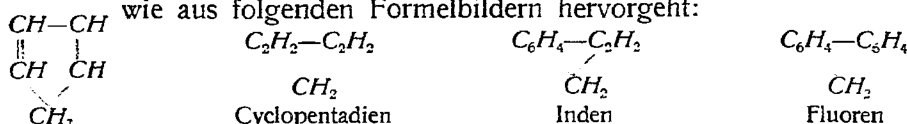
Ein Gemisch von Cyclohexanon und Cyclohexanol ist als Pyranton im Handel.

Analytisches. Man weist Cyclohexanon durch Schütteln mit Natriumbisulfitlösung nach, wobei sich eine Doppelverbindung ausscheidet. Quantitative Bestimmung: Zu 20 *g* Substanz, gelöst in 100 cm^3 Alkohol, gibt man 100 cm^3 einer Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (70 : 1000), läßt $^1/_2{}^h$ oder länger stehen und titriert die bei der Oximbildung freigewordene Salzsäure mit n-Natronlauge gegen Methylorange. 1 cm^3 n-Natronlauge entspricht 0,098 *g* Cyclohexanon (A. NOLL, *Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind.* **46**, 689 [1926]).

Methylcyclohexanon ist ein Gemisch der 3 Isomeren. Es wird ganz analog wie Cyclohexanon aus dem Gemisch von Methylcyclohexanol dargestellt, das bei Hydrierung von Rohkresol gebildet wird. Das technische Produkt siedet von 165–171°, hat D^{15} 0,9266; Flammpunkt 48°. Es ist als Methylanon und Septanon

im Handel und findet die gleiche Verwendung wie Cyclohexanon (A. NOLL, *Chem.-Ztg.* **51**, 547 [1927]). *G. Cohn.*

Cyclopentadien, Pyropentylen, ist mit Inden und Fluoren nahe verwandt, wie aus folgenden Formelbildern hervorgeht:



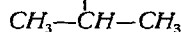
Entdeckt von H. E. ROSCOE 1886 (*A.* **232**, 348), wurde es von G. KRAEMER und A. S. SPILKER (*B.* **29**, 552 [1896]) im Vorlauf des Rohbenzols und von A. ETARD und P. LAMBERT (*Compt. rend. Acad. Sciences* **112**, 945 [1891]) im Ölgas nachgewiesen.

Es bildet eine charakteristisch riechende Flüssigkeit vom *Kp* 41°; D_{15} 0,815. Es ist unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Äther, Benzol u. s. w. Von verdünnten Säuren und Alkalien wird es verharzt. Es besitzt die Fähigkeit, Halogene und Halogenwasserstoffsäuren anzulagern und kann leicht nach der SABATIER-SENDERENSschen Methode reduziert werden. Vom Luftsauerstoff wird der Körper angegriffen; auch oxydiert er ammoniakalische Silberlösung. Seine CH_2-Gruppe zeichnet sich durch ungewöhnliche Reaktionskraft aus. Sie reagiert mit Äthylnitrat, Oxaläther, Aldehyden, Ketonen u. s. w. (J. THIELE, *B.* **33**, 666 [1900]; **34**, 68 [1901]; *A.* **348**, 1 [1906]). Beim Durchleiten durch schwach glühende Röhren bildet Cyclopentadien Naphthalin (M. WEGER, *Ztschr. angew. Chem.* **22**, 344 [1909]). Beim Stehen polymerisiert es sich zu Dicyclopentadien, $C_{10}H_{12}$, einer farblosen Krystallmasse vom *Schmelzp.* 32,5°; *Kp* 170° (G. KRAEMER und A. S. SPILKER, l. c.; H. WIELAND, *B.* **39**, 1492 [1906]; H. STOBBE und F. REUSS, *A.* **391**, 151 [1912]). Diese Verbindung bildet zweckmäßigerweise ein Zwischenprodukt bei der Herstellung des Cyclopentadiens. Man läßt Vorläufe, wie sie aus Rohbenzol oder komprimiertem Ölgas bei der Verarbeitung auf Reinbenzol gewonnen werden, längere Zeit stehen und fraktioniert sie dann im Vakuum oder mit Wasserdampf, bis man eine ziemlich einheitlich bei 160—175° siedende Fraktion hat, die im wesentlichen aus dem dimeren Körper besteht. Aus ihr stellt man durch direktes Erhitzen in einer mit LEBELscher Kolonne versehenen Metallblase den monomolekularen Körper her, der seiner großen Flüchtigkeit wegen in gut gekühlten Vorlagen aufgefangen werden muß. Am besten wird er jedesmal frisch aus dem Polymerisationsprodukt erzeugt, da er sehr wenig haltbar ist. Die Substanz wird von M. WEGER (l. c.) ausführlich behandelt. In neuerer Zeit sind die Polymerisierungsprodukte des Cyclopentadiens, des Di- und Tetracyclopentadiens sowie höher molekulare Verbindungen Gegenstand wichtiger Untersuchungen gewesen (H. STAUDINGER und A. RHEINER, *Helv. chim. Acta* **7**, 23 [1924]; H. STAUDINGER und H. A. BRUSON, *A.* **447**, 97, 110; *Journ. Ind. engin. Chem.* **18**, 381 [1926]; s. auch S. LEBEDOW, *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* **45**, 1249 [1913]; *Chem. Ztrlbl.* **1914**, **I**, 1402). Einwirkung von Schwefel auf Cyclopentadien s. W. FRIEDMANN, *B.* **49**, 50, 683 [1916].

Cyclopentadien hat bislang nur für wissenschaftliche Zwecke Interesse. *G. Cohn.*

Cylotropin (*Schering-Kahlbaum*) ist ein Mischpräparat in Ampullen von 5 cm^3 mit je 2,0 *g* Urotropin, 0,8 *g* Natriumsalicylat und 0,2 *g* Coffein-Natriumsalicylat Anwendung bei Cystitis u. s. w. *Dohrn.*

Cymol, 1-Methyl-4-isopropyl-benzol, p-Isopropyltoluol, p-Cymol, ist eine farblose Flüssigkeit vom $Kp_{746,5}$ 174,8°; D^{20}_{4} 0,85688; n_D^{20} 1,49060 (A. KARVONEN, *B.* **56**, 1824 [1924]). Es ist ein gutes Lösungsmittel für Anthracen und viele andere organische Verbindungen (A. S. WHEELER, *Journ. Amer. chem. Soc.* **42**, 1842 [1920]). Es ist entzündbar, aber nicht bei gewöhnlicher Temperatur. Sein Flammpunkt liegt bei etwa 100°. Bei der Oxydation gibt es je nach den Versuchsbedingungen p-Isopropyl-benzaldehyd, Methyl-p-tolyl-keton p-[α-Oxy-isopropyl]-benzoesäure, p-Toluylsäure, Terephthalsäure u. a. m.

Cymol ist im Pflanzenreich sehr verbreitet; namentlich findet es sich in den ätherischen Ölen von Umbelliferen und Labiaten. Es wurde nachgewiesen z. B. im Terpentinöl, Cypressenöl, Wurmsamenöl, Ceylon-Zimtöl, römischen Kamillenöl, Boldoblätteröl, Cascarillöl, Wasserschierlingöl, Coriandersamenöl, Saturejaöl, Origanumöl, Thymianöl, Quendelöl. Es ist oft als Abbauprodukt hydroaromatischer Verbindungen erhalten worden, so aus Terpinen, Dipenten, Pinen, α-Terpineol, Terpinhydrat, Campher, Tanaceton, Carvenon u. s. w.

Im kleinen stellt man Cymol gewöhnlich aus Campher dar, indem man ihn mit Phosphorpentoxyd gelinde erwärmt, das erhaltene Rohcymol mehrmals mit Phosphorpentoxyd kocht und schließlich über Natrium rektifiziert (Ausbeute 60—80%) (FITTICA, *A.* **172**, 307 [1874]). Gut ist auch das Verfahren von NAUDIN (*Bull. Soc. chim. France* [2] **37**, 111 [1882]). Man leitet bei 25° 1 *Mol.* Chlor in Terpentinöl, das mit 4% Phosphortrichlorid versetzt ist, wäscht das Reaktionsprodukt mit Wasser und rektifiziert über Natrium. Ausbeute 75%. Synthetisch kann man Cymol aus Toluol und Isopropylalkohol durch Einwirkung von Natriumpyrosulfat in Schwefelsäure erhalten (A. VERLEY. *F. P.* 632 124 [1927]), ein Verfahren, das wie viele andere bekannte für praktische Zwecke nicht in

Betracht kommt. Leitet man Terpentinöl in Dampfform bei 540° über Zinksulfid, das auf Bimsstein niedergeschlagen ist, so entsteht Cymol in einer Ausbeute von 50% des Öles (*I. G.*, *F. P.* 624980 [1926]). Aus der bei 160° siedenden Fraktion von Kiefernadelölen kann man durch Chlorierung und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasserdampf Cymol herstellen (RHEINISCHE KAMPFER-FABRIK G. M. B. H., Düsseldorf-Oberkassel, *D. R. P.* 319162, 319163; s. auch *E. P.* 156329 [1919]; *F. P.* 22563 [1919]; *Zus. P.* zu *F. P.* 516973; *A. P.* 1433666 [1919]). Wichtig ist ferner ein Verfahren von G. AUSTERWEIL und L. PEUFAILLIT (*D. R. P.* 414912; *E. P.* 206848 [1923]; *F. P.* 570608 [1923]; *Schw. P.* 105937 [1923]; AUSTERWEIL, *Chim. et Ind.* **16**, 609 [1927]). Hier ist „entcamphertes Terpentinöl" (s. bei Campher, Bd. **III**, 76, 81), das bei der Camphersynthese in großen Mengen als sehr billiges Nebenprodukt anfällt, das Ausgangsmaterial. Kocht man dieses, im wesentlichen aus Dipenten bestehende Produkt mit Schwefel unter Zusatz eines Kautschukvulkanisationsbeschleunigers, wie z. B. (1–3%) Thiocarbanilid, 4–5h, so gewinnt man Rohcymol, das man durch Destillation mit Wasserdampf reinigt und noch von beigemischten Terpenen durch Permanganat befreit. Ausbeute an reinem Cymol 50–60%.

Ein fast unerschöpfliches Ausgangsmaterial für Cymol ist aber das Sulfitterpentin („Spruce turpentine"), das aus den Abgasen der Sulfitkocher bei der Zellstoffabrikation durch Kochen von Holzschliff mit Calciumbisulfitlauge gewonnen wird. P. KLASON (*B.* **33**, 2343 [1900]) hat wohl zunächst nachgewiesen, daß dieses Öl im wesentlichen aus Cymol besteht. Entsprechend den Mengen Sulfitzellstoff, die alljährlich erzeugt werden, steht dieses Rohmaterial in fast unbegrenzter Menge zur Verfügung; pro 1 *t* Zellstoff können 1,5–4 *l* Cymol gewonnen werden. Bei einer Durchschnittsausbeute von 2,5 *l* könnten allein in den Vereinigten Staaten jährlich etwa 3200000 *l*, in Canada etwa 1800000 *l* Cymol geliefert werden. Sulfitterpentin ist eine etwas grünlich fluorescierende, gelbbraune, ölige Flüssigkeit ($D^{22.5}$ 0,86), charakterisiert durch einen penetranten Geruch nach Mercaptan und anderen Schwefelverbindungen. Es enthält etwa 80–85% Cymol. Zur Reinigung neutralisiert man das Öl mit Kalk, treibt es mit Wasserdampf über, schüttelt es mit Natronlauge und fraktioniert es schließlich. Das erhaltene Cymol hat den *Kp* 176–177°; D^{15} 0,8639; E_p –73,5° (Z. KERTÉSZ, *Chem.-Ztg.* **40**, 945 [1916]; TH. ÖRTENBLAD, Teknisk Tidskrift, **1918**, No. 8; *Papierfabrikant* **16**, 717 [1918]; ANONYMUS, *Journ. Ind. engin. Chem.* **10**, 4 [1918]; A. W. SCHORGER, ebenda **10**, 258 [1918]; R. H. MCKEE, *A. P.* 1449121; INTERNATIONAL PRECIPITATION CO., Los Angeles, *A. P.* 1554581 [1924]; F. KÖNIG, *Papierfabrikant* **23**, 501 [1925]; P. H. GROGGINS, *Chem. metallurg. Engin.* **34**, 291 [1927]). Die Herstellungskosten werden von GROGGINS auf 12,9 M. je 100 *kg* errechnet.

Verwendung. Eine großtechnische Anwendung für das billige und leicht zugängliche Cymol fehlt. Cymol kann im Gemisch mit Alkohol oder Methylalkohol + Aceton zur Entfernung von Farb- und Firnisanstrichen dienen (M. PHILLIPS und M. J. GROSS; s. *Chem.-Ztg.* **51**, 233 [1927]).

Die Sulfurierung von Cymol gibt ein Gemisch von Cymol-2- und -3-sulfosäure, aus dem man durch Natronschmelze ein Gemisch von 80–85% Carvacrol und 15–20% Thymol erhält. Die Trennung der beiden Phenole gelingt mit Bleiacetat, mit dem nur Thymol ein Additionsprodukt liefert (A. W. HIXSON und R. H. MCKEE, *Journ. Ind. engin. Chem.* **10**, 982 [1918]; R. M. COLE, *A. P.* 1396320 [1919]; R. H. MCKEE, *A. P.* 1449121; H. D. GIBBS und M. PHILLIPS, *Journ. Ind. engin. Chem.* **12**, 145 [1920]). Auf einem anderen Wege gelangt man glatter zum Thymol. Man führt Cymol mit guter Ausbeute (85%) in 2-Nitro-cymol über (C. E. ANDREWS, *Journ. Ind. engin. Chem.* **10**, 453 [1918]). Dieses verwandelt man sukzessive in 2-Amino-cymol, 2-Amino-cymol-4-sulfosäure, Cymol-5-sulfosäure und Thymol (M. PHILLIPS und H. D. GIBBS, *Journ. Ind. engin. Chem.* **12**, 733 [1920]), oder man reduziert elektrolytisch 2-Nitro-cymol zu 2-Amino-5-oxy-cymol, das bei der Entamidierung in Thymol übergeht (G. AUSTERWEIL, *D. R. P.* 416016 [1923]; *F. P.* 585429 [1924]). Man kann weiter Cymol in 2-Amino-carvacrol überführen, das als photographischer Entwickler empfohlen wird (H. A. LUBS, *Journ. Ind. engin. Chem.* **11**, 455 [1919]; vgl. B. DE VIVIÈS, *Rev. Prod. Chim.* **23**, 405 [1920]).

Eine weitere Verwendung des Cymols beruht auf dem Abbau zu Toluol mit Hilfe von Aluminiumchlorid (ev. unter Zusatz von Benzol) (E. BOEDTKER und

O. M. HALSE, *Bull. Soc. chim. France* [4] **19**, 444 [1916]; A. W. SCHORGER, *Journ. Amer. chem. Soc.* **39**, 2671 [1917]; A. S. WHEELER, *Journ. Ind. engin. Chem.* **58**, 338 [1918]) und zu p-Nitro-toluol-o-sulfosäure (WÄRITEOLLISMUS OSAKEYHTIO, *D. R. P.* 327051 [1918]; s. auch S. V. HINTIKKA, *Chem. Ztrlbl.* **1921**, I, 357]). Beim Überhitzen von Cymol in einer Eisenröhre im CO_2-Strom zerfällt es in Methan und 1-Methyl-4-vinyl-benzol (MANGATUCK CHEMICAL COMP., *A. P.* 1541175 [1924]; *F. P.* 574083). Doch haben letztere Reaktionen anscheinend keine praktische Verwendung gefunden. *G. Cohn.*

Cypergrün B (*I. G.*), 1901, saurer Azofarbstoff für Wolle, von vorzüglicher Lichtechtheit, die blaugraue Färbung wird nachgekupfert lebhaft grün. *Ristenpart.*

Cystopurin (J. A. WÜLFING, Berlin), als Doppelverbindung aus 1 *Mol.* Hexamethylentetramin und 2 *Mol.* Natriumacetat von der Zusammensetzung $C_6H_{12}N_4 + 2(CH_3 \cdot CO_2Na \cdot 3H_2O)$ bezeichnet. In Wirklichkeit ein Gemisch der Komponenten, da das Hexamethylentetramin sich durch kaltes Chloroform aus dem Cystopurin herauslösen läßt. Weiße, in Wasser leicht lösliche Krystalle, Harnantisepticum; Dosis 1—2 *g* mehrmals täglich. *Zernik.*

D

Dachanstrichmittel bestehen meist aus destilliertem und präpariertem Teer. Roher und gemischter Gasteer, auch solcher aus Horizontalretorten, ist nicht geignet zur Dachteerung. *F. Frank.*

Dachpappe wird durch Tränken einer normengemäßen Rohpappe mit normengemäßem Teer oder Asphalt erhalten. Man unterscheidet also Asphaltdachpappen, deren Herstellung Bd. I, 645, beschrieben ist, und Teerdachpappen. Für die Beschaffenheit der Rohpappe sind durch den VERBAND DEUTSCHER ROHPAPPENFABRIKANTEN und den VERBAND DEUTSCHER DACHPAPPENFABRIKANTEN unter Mitwirkung des STAATLICHEN MATERIALPRÜFUNGSAMTES in Berlin-Dahlem die Normen vom 10. Mai 1913, wie folgt, verschärft festgelegt:

DIN 2132. 1. Zur Herstellung von Rohpappe dürfen lediglich folgende Arten von Rohstoffen verwendet werden: *a)* Lumpen; *b)* Abfälle aus der Textilindustrie, soweit sie faseriger Art sind; *c)* Altpapier. – Auswahl der Mischungsverhältnisse der Rohstoffe bleibt den Fabrikanten überlassen. Direkter Zusatz von Holzschliff, Strohstoff, Torf, Sägemehl und mineralischem Füllstoff ist verboten. – 2. Der Aschegehalt darf nicht mehr als 10% betragen. – 3. Lufttrockene Pappe darf nicht mehr als 10% Wassergehalt führen. – 4. Alle Pappen, die geringere Aufnahmefähigkeit von Anthracenöl als 130% nach dem Eintauchen aufweisen, gelten als mangelhaft. – 5. Rohpappen von normaler Dicke (333 *g* für 1 m^2 und mehr) müssen ein Reißgewicht (für 15 *mm* breite Streifen) von mindestens 5 *kg* in der Längsrichtung haben. – Als oberste technische Instanz für die Frage der Erfüllung der Normen gilt das STAATLICHE MATERIALPRÜFUNGSAMT in Berlin-Dahlem.

Für die Teerdachpappen selbst, also die fertig imprägnierten Handelswaren, und die zur Verwendung kommenden Tränkmassen sind durch Übereinstimmung zwischen Herstellern und Verbrauchern Normen (DIN-DVM 2121 bis 2131) aufgestellt. Mit dem deutschen Normenausschuß sind bisher die Normen 2121 bis 2124 festgelegt. Die übrigen dürften kaum noch geändert werden.

Die einzelnen Normenblätter enthalten folgendes:

DIN-DVM 2121. Teerdachpappen, beiderseitig besandet, bezieht sich auf Teerdachpappen, zu deren Herstellung Rohpappen mit einem Gewichte von 0,625 kg/m^2, 0,500 kg/m^2 bzw. 0,333 kg/m^2 verarbeitet sind und als 625er, 500er und 333er bezeichnet werden. Sie müssen mit normengerechter Tränkmasse (DIN-DVM 2122) durchtränkt und auf beiden Seiten überzogen und auf jeder Seite gleichmäßig mit Sand bedeckt sein. Der Gehalt an Tränkungsmasse muß mindestens das 1,8fache Gewicht der Rohpappe betragen. Die Teerdachpappen müssen unter dem Druck einer 3 *cm* hohen Wassersäule während 72^h wasserundurchlässig sein. Die Bruchlast muß für 625er Teerdachpappe mindestens 25 *kg*, für 500er mindestens 20 *kg*, für 333er mindestens 15 *kg*, die Dehnung mindestens 2% betragen. Die Pappen dürfen beim Biegen um einen zylindrischen Dorn von 3 *cm* Durchmesser nicht rissig werden.

DIN-DVM 2122. Tränkmassen für besandete Teerdachpappen. Diese werden gewonnen durch: *a)* Destillation von Steinkohlenrohteer; *b)* Verschmelzen von Steinkohlenteerpech mit Steinkohlenteeröl; *c)* Verschmelzen von Steinkohlenteerpech mit Erzeugnissen gemäß *a* oder *b*; Verschmelzen von Erzeugnissen gemäß *a, b, c* mit Bitumen rein asphaltischer Basis. Der Gehalt an Bitumen darf 25% des Gewichtes nicht überschreiten.

Die Tränkmasse darf höchstens 1% Wasser enthalten, ihr Erweichungspunkt darf nicht unter 20^0 und nicht über 40^0 liegen. Bis 250^0 dürfen nicht mehr als 5% übergehen, und ihr Gehalt an Naphthalin darf nicht mehr als 2,5% betragen.

DIN-DVM 2123. Prüfungsvorschriften für Teerdachpappen.

DIN-DVM 2124. Prüfungsvorschriften für Tränkmassen für besandete Teerdachpappen.

Entwurf:

DIN-DVM 2125. Teerdachpappen, einseitig besandet, ähnelt 2121 mit dem Unterschied, daß der Gehalt an Tränkungsmasse nur das 1,5fache beträgt.

DIN-DVM 2126. Nackte Teerdachpappen. Gehalt an Tränkungsmasse das 1,2fache.

DIN-DVM 2127. Tränkmassen für nackte Teerdachpappen, wie 2122.

DIN-DVM 2128. Bitumendachpappen (teerfreie Dachpappen), beziehen sich auf Bitumendachpappen, zu deren Herstellung Wollfilzpappen mit einem Gewicht von 0,650 *kg*/*m*², 0,500 *kg*/*m*², 0,350 *kg*/*m*² verarbeitet sind. Sie müssen mit Tränkmasse durchtränkt und auf beiden Seiten mit Deckmasse überzogen, wie auf jeder Seite mit mineralischen Stoffen bedeckt sein. Die Bitumendachpappen werden nach dem Quadratmetergewicht ihrer Wollfilzpappeneinlagen als 650er, 500er und 350er bezeichnet.

Gehalt an Tränkmasse und Deckmasse beträgt mindestens das 2fache des Gewichtes der Wollfilzpappe.

Wasserundurchlässigkeit, vgl. 2121.

Bruchlast muß für 650er Bitumendachpappen mindestens 45 *kg*, für 500er mindestens 38 *kg* und für 350er mindestens 30 *kg* betragen.

Die Dehnung soll mindestens 4% betragen, und die Pappen dürfen beim Biegen um einen zylindrischen Dorn von 2 *cm* Durchmesser nicht rissig werden.

DIN-DVM 2129. Tränkmassen für Bitumendachpappen (teerfreie Dachpappen). Hierfür dürfen nur Verwendung finden: *a)* Asphaltite (z. B. Gilsonit); *b)* Naturasphalte (z. B. Bermudas, Trinidad); *c)* Erdölasphalte, geblasene und ungeblasene; *d)* Fettpeche (Stearin- und Wollfettpeche). Paraffingehalt höchstens 2%. — *Schmelzp.* der Tränkmasse 35—50° nach KRÄMER-SARNOW; *Schmelzp.* der Deckmasse mindestens 65° nach KRÄMER-SARNOW.

DIN-DVM 2130. Prüfungsvorschriften für Bitumendachpappen (teerfreie Dachpappen).

DIN-DVM 2131. Prüfungsvorschriften für Tränkmassen für Bitumendachpappen (teerfreie Dachpappen).

Literatur: LUHMANN, Die Fabrikation der Dachpappe. Hartlebens Verlag, Wien 1883. — FRIESE, Die Asphalt- und Teerindustrie. Jänecke, Hannover 1908. — GRAEFE-KÖHLER, Chemie und Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte. 2. Aufl. Vieweg, Braunschweig 1922. — ELBEN, Die Fabrikation teerfreier Dachpappen. Allg. Ind. Verlag, Berlin 1924. — ABRAHAM, Asphalts and allied Substances. van Nostrand. New York 1920. — MALCHOW und MALLISON, Die Industrie der Dachpappen. Knapp, Halle 1928. — MALCHOW, Die Geschichte der Teerdachpappen. Knapp, Halle 1928. *F. Frank.*

Dahlia für Weiß (*Geigy*) ist alkyliertes Fuchsin. *Ristenpart.*

Damaskusbronze ist eine nach den DINormen richtiger als Rotguß zu bezeichnende Legierung für den Maschinenbau aus rund 77% Kupfer, 10,5% Zinn und 12,5% Blei (s. Bronze). *E. H. Schulz.*

Dämpfapparate dienen z. B. zum Dämpfen von Kartoffeln, Getreide, Mais (Bd. **I**, 675 ff.). Eine besondere Rolle spielt das Dämpfen im Zeugdruck, wo es zur Entwicklung der Färbungen dient (s. Druckerei).

Dampfdruck. Jede Flüssigkeit besitzt bei einer gegebenen Temperatur einen bestimmten Dampfdruck. Wenn der äußere Druck kleiner ist als der Dampfdruck, so verdampft die Flüssigkeit, wenn er größer ist, so verflüssigt sich der Dampf. Der dem Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf entsprechende Druck, der „Sättigungsdruck", beträgt z. B. für Wasser bei 18° 15 *mm* Quecksilber. Bei dem normalen Siedepunkt beträgt der Dampfdruck 760 *mm*. Mit der Temperatur steigt der Dampfdruck, bei tiefen Drucken beginnend, zunächst langsam, dann rascher an. Bei den verschiedenen Stoffen ist dieser Zuwachs verschieden groß. Allgemeingültige Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und Dampfdruck sind bisher nicht aufgedeckt worden. Auch feste Stoffe haben bei gegebener Temperatur einen bestimmten Dampfdruck; z. B. beträgt der Sättigungsdruck des Wasserdampfes über Eis bei —2° 3,88 *mm*. Beim Schmelzpunkt ist der Dampf der festen und der flüssigen Substanz gleich.

Bei Gemischen zweier Substanzen, die sich nicht ineinander lösen, zeigt jeder Bestandteil einen solchen Dampfdruck, als wenn er allein vorhanden wäre. Ein Beispiel hierfür bietet die Destillation von Campher im Wasserdampfstrom. Lösen sich die beiden Bestandteile ineinander, so sind die Verhältnisse verwickelter. Dann hängt der Dampfdruck nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der quantitativen Zusammensetzung des Gemisches ab, u. zw. oft in nicht einfacher Weise. Diese Zusammenhänge sind wichtig für die fraktionierte Destillation (s. Destillation).

Dampfdruckerniedrigung ist die Erniedrigung des Dampfdruckes, die flüssige (nicht feste) Stoffe durch in ihnen gelöste Fremdstoffe erleiden (s. Lösungen, Theorie der).

Literatur: OSTWALD, Verwandtschaftslehre, Kap. 3. — ARNDT, Technische Anwendungen der physikalischen Chemie, Kap. 5 und 8. — KUENEN, Theorie der Verdampfung und Verflüssigung und der fraktionierten Destillation. Leipzig 1906. *K. Arndt.*

Dampfdruckreduzierventile, Dampfdruckregler s. Druckregler.

Dampferzeuger im engeren Sinn sind Dampfkessel, die den zum Betriebe von Kraftmaschinen, Heizanlagen od. dgl. erforderlichen Dampf erzeugen. Der Dampfkessel ist eine Art eiserner Behälter, in welchem durch die Wirkung der Wärme Wasser aus dem flüssigen in den dampfförmigen Zustand übergeführt wird. Die Kesselanlage, als Ganzes betrachtet, hat sonach die Aufgabe, die in den Brennstoffen enthaltene thermische Energie in Dampfenergie umzuwandeln.

Zu unterscheiden ist hierbei zwischen dem eigentlichen Kessel und der Feuerung. Während der erstere ein Mittel zur Wärmeübertragung darstellt, bildet die Feuerung ein Mittel zur Erzeugung von Wärme. Dies ist insbesondere dort zu beachten, wo es sich um die Frage der Wärmeausnutzung handelt. Das mangelhafte Funktionieren einer Feuerung darf nicht einfach dem Kesselsystem als solchem zur Last gelegt werden.

Die Wirkungsweise einer Kesselanlage ist folgende: Unter, in oder vor dem Kessel befindet sich die Feuerung. Diese kann bei Verheizung fester Brennstoffe eine gewöhnliche, von Hand bediente Planrostfeuerung, eine Feuerung mit geneigtem Rost oder endlich eine mechanische Feuerung sein. Kohlenstaubfeuerungen kommen in Betracht, wenn der Brennstoff vor seiner Verheizung fein gemahlen wird, so daß er staubförmige Beschaffenheit besitzt. Auch Feuerungen für flüssige und gasförmige Brennstoffe werden benutzt. Näheres über Feuerungen und deren Wirkungsweise s. Feuerung. Bezüglich der Wahl der Feuerung sei bemerkt, daß sie in erster Linie mit Rücksicht auf den zu verheizenden Brennstoff zu erfolgen hat; außerdem sind noch das Kesselsystem, die Kesselgröße sowie die Art des Betriebes von Einfluß. Im allgemeinen kann man sagen, daß die Feuerung umso höheren Anforderungen genügen muß, und daß sie umso größere Anlagekosten rechtfertigt, je teurer der Brennstoff, je größer die Anlage und je länger die Betriebsdauer ist. Bei niederen Brennstoffpreisen und bei kleinen Anlagen wird man bestrebt sein, möglichst einfache und billige Feuerungsanlagen zu wählen, wenn hierbei auch die Ausnutzung etwas schlechter ist.

Das im Verbrennungsraum brennende Feuer bestrahlt zunächst die darüber befindlichen Teile der Kesselwand und überträgt so einen Teil seiner Wärme auf den Kesselinhalt. Die Wirkung der Strahlung ist umso intensiver, je höher die Temperatur im Verbrennungsraum ist. Die Verbrennungsprodukte bzw. Heizgase werden alsdann mit Hilfe natürlicher oder künstlicher Zugwirkung durch die einzelnen Heizkanäle oder Züge hindurchgesaugt und geben hierbei teils durch Strahlung, teils durch Berührung weitere Wärme an den Kesselinhalt ab. Am Ende der Kesselanlage angelangt, haben die Heizgase den größten Teil ihrer Wärme abgegeben; sie treten jetzt in den Fuchs über und werden dem Schornstein zugeführt.

Da sich im Kessel außer dem Dampf stets eine bestimmte Menge Wasser befindet, so ist der im Kessel erzeugte Dampf gesättigt; er enthält je nach der Größe der verdampfenden Oberflächen und je nach der Beanspruchung des Kessels sowie je nach der Größe des Dampfsammlers mehr oder weniger Feuchtigkeit. Vollkommen trocken ist der Dampf selten. Wird dem Kesseldampf vor seiner Weiterleitung nach dem Verbrauchsort weiterhin Wärme zugeführt, so geht er in den überhitzten Zustand über. Durch die Überhitzung erfährt der Dampf bei gleichbleibender Spannung eine mehr oder weniger erhebliche Volumenvergrößerung. Hierbei wird auch das im Dampf enthaltene Wasser in Dampfform übergeführt.

Für die Zwecke der Krafterzeugung wird fast nur überhitzter Dampf verwendet. Er hat den Vorzug, daß er sich bei der unvermeidlichen Abkühlung in der Rohrleitung zwischen Kessel und Maschine nicht sofort kondensiert und auf

diese Weise für den Arbeitsprozeß verlorengeht. Der überhitzte Dampf kondensiert sich vielmehr erst, wenn die Abkühlung so stark ist, daß sie dem Betrag der Überhitzung entspricht. Aber auch dort, wo der Dampf zu Heiz- und Kochzwecken verwendet wird, empfiehlt es sich, ihn zu überhitzen, u. zw. mindestens so weit, daß Kondensationsverluste in den Dampfleitungen mit Sicherheit vermieden werden.

Die durchschnittliche Spannung und Temperatur des Dampfes liegt für Kraftzwecke am häufigsten zwischen 12 und 15 *Atm.* bzw. 300 und 375°. Vielfach kommen heute auch Spannungen von 30—35 *Atm.* zur Anwendung. Man ist sogar in den letzten Jahren vereinzelt bis zu Dampfdrücken von 100 *Atm.* gegangen. Diese sog. „Höchstdruckdampfkessel" sind aber in wirtschaftlicher Hinsicht den gebräuchlichen Hochdruckkesseln meist unterlegen, weil ihre Anschaffungskosten sehr hoch sind. Der durch Erhöhung der Spannung erzielte Arbeitsgewinn ist insbesondere bei Kolbendampfmaschinen erheblich. Dabei ist der Bedarf an Wärme (Kohle) bei hochgespanntem Dampf nur wenig größer als bei Dampf von geringerer Spannung.

Nach vorstehendem bedarf es keines besonderen Hinweises, daß Kesselanlagen heute in der Regel mit einem Überhitzer ausgerüstet werden. Letzterer hat keine Verteuerung der Anlage zur Folge, da bei Vorhandensein eines Überhitzers die Kesselfläche entsprechend kleiner bemessen und durchschnittlich stärker beansprucht werden kann. Die Überhitzer bestehen aus einem System enger nahtloser Röhren aus Flußeisen, welche von dem zu überhitzenden Dampf durchströmt und von außen beheizt werden. Der vom Kessel kommende Dampf wird in ein rohrförmiges, meist gezogenes Sammelstück eingeleitet, in welches die Überhitzerrohre in der Regel eingewalzt sind. Der Dampf durchströmt von hier aus die einzelnen Überhitzerschlangen gleichzeitig und wird so in eine große Anzahl dünner Fäden zerlegt, wodurch eine möglichst wirksame Überhitzung erzielt wird. Weite Rohre sind um deswillen nicht geeignet, weil in diesen der Dampf vornehmlich am Rohrumfang erhitzt würde, während der Kern unter Umständen gesättigt bzw. naß bleibt. Die Überhitzerrohre münden alsdann in ein zweites Sammelstück ein, von welchem aus der Dampf nach dem Verbrauchsort geleitet wird. Der Einbau des Überhitzers erfolgt unmittelbar in die Feuerzüge, u. zw. an solcher Stelle, daß die ihn umspülenden Heizgase für gewöhnlich nicht mehr als 500—700° besitzen, um ein Verbrennen des Überhitzermaterials zu vermeiden. Die frühere Anordnung des Überhitzers im letzten Zug oder gar im Fuchs ist unwirtschaftlich, da sich auf diese Weise, trotz sehr großer Überhitzerheizflächen, nur geringe Überhitzungsgrade erzielen lassen. Es mag dies mit ein Grund dafür sein, daß man anfänglich meistens direkt gefeuerte Überhitzer anwendete. Heute zieht man gewöhnlich die in die Kesselzüge eingebauten Überhitzer vor, da sie geringere Wärmeverluste ergeben. Direkt gefeuerte Überhitzer kommen nur noch in besonderen Fällen zur Anwendung, beispielsweise bei sehr langen Dampfleitungen und bei großen Kesselbatterien. Hier ist die Anordnung eines einzigen großen, direkt gefeuerten Überhitzers einfacher, als wenn jeder Kessel mit einem besonderen Überhitzer ausgerüstet würde. Dabei kann der direkt gefeuerte Überhitzer an beliebigem Ort, also unabhängig von der Kesselanlage, aufgestellt werden.

Zur Ausrüstung eines Kessels gehören die grobe Armatur, auch Feuerungsarmatur genannt, die feine Armatur, die Einmauerungsteile sowie die Reserveteile. Die grobe Armatur umfaßt das Feuergeschränke mit Heiztüren und Aschfallklappen, Schutzbogen sowie Schürplatten, den Rost nebst Rostträgern bzw. Rostauflagen, den Rauchschieber mit Zubehör, das Schürgeräte sowie die Rohrreiniger (bei Wasserrohrkesseln). Zur feinen Armatur gehören das Dampfabsperrventil, die Sicherheitsventile, das Speiseventil, das Absperrventil, die Ablaßvorrichtung, die Wasserstandszeiger samt Wasserstandsmarke und Abblasevorrichtung, das Manometer sowie das Thermometer am Überhitzer.

Derjenige Teil der Kesseloberfläche, welcher einerseits von den Heizgasen, andererseits vom Wasser bespült wird, heißt Heizfläche. Man versteht in der Praxis unter Heizfläche stets die wasserberührte. Unter der Beanspruchung eines Kessels versteht man die Wassermenge in *kg*, die stündlich auf 1 m^2 Heizfläche verdampft wird. Da die einzelnen Teile der Heizfläche eines Kessels ganz verschieden wirksam sind, je nach ihrer Lage, d. h. je nach der Temperatur der sie bespülenden Heizgase, so stellt die Beanspruchung oder Dampfleistung eines Kessels nur einen Durchschnittswert dar. Unter Rostbeanspruchung ist die in der Stunde auf 1 m^2 Rostfläche verbrannte Kohlenmenge zu verstehen. Anstatt der letzteren gibt man neuerdings auch die entsprechende Wärmemenge in *Cal.* an. Wo kein Rost vorhanden ist, wie z. B. bei den Kohlenstaubfeuerungen, bildet die pro 1 m^3 Verbrennungsraum in der Stunde erzeugte Wärmemenge ein Maß für die Beanspruchung der Feuerung.

Als Wirkungsgrad oder Wärmeausnutzung einer Kesselanlage bezeichnet man das Verhältnis der in den Dampf übergeführten Wärme zur aufgewendeten Wärme. Die Wärmeausnutzung liegt in der Regel zwischen etwa 60 und 80%; sie hängt nicht so sehr von dem Kesselsystem, als vor allem von dem verwendeten Brennstoff und der Feuerungseinrichtung sowie von der Beanspruchung und der Bedienung der Kesselanlage ab. Je höher die Verbrennungstemperatur ist, desto größer wird der Betrag der im Feuerraum in den Kessel eingestrahlten Wärme und desto niedriger fällt unter sonst gleichen Verhältnissen die Abgastemperatur aus. Die Hauptverlustquelle im Kesselbetrieb ist der Verlust durch die freie Wärme der Abgase. Er beträgt meist 12—20% der aufgewendeten Brennstoffwärme. Der zweitgrößte Verlust ist derjenige durch Ausstrahlung und Wärmeableitung der Kesselanlage. Und endlich entstehen noch Verluste durch Ruß und unverbrannte Gase sowie durch Unverbranntes in den Herdrückständen (Asche und Schlacke). Um den Abgasverlust zu verringern, baut man Vorwärmer (Economiser) in den Rauchgasweg zwischen Kessel und Schornstein ein. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß beim Arbeiten mit natürlichem Zug (Schornsteinzug) die Temperatur der Rauchgase am Schornsteinfuß mindestens noch etwa 150° betragen soll, damit auch in der wärmeren Jahreszeit noch ausreichend Schornsteinzug vorhanden ist. Eine stärkere Herabkühlung der Rauchgase durch Aufstellung entsprechend großer Vorwärmer ist nur bei künstlichem Zug möglich, wird jedoch auch hier mit Rücksicht auf die hohen Kosten so großer Vorwärmer meist unterlassen. Ist kein Vorwärmer vorhanden, so entweichen die Rauchgase im allgemeinen mit einer Temperatur von 250—300° in den Fuchs. Um den Verlust durch Wärmeausstrahlung möglichst zu verringern, ist der Kessel gut zu isolieren, was in der Regel durch Einmauern des Kesselkörpers geschieht. Die Einmauerung soll aus bestem, engfugigem Mauerwerk bestehen, weil schlechtes und weitfugiges Mauerwerk leicht rissig wird, wodurch Luft in die Kesselzüge eindringen und so den Wirkungsgrad der Anlage erheblich verschlechtern kann.

Die gewaltigen Fortschritte auf dem Gebiete der Kraftmaschinen, insbesondere der Dampfturbinen, haben auf den Bau der Dampfkessel sehr anregend eingewirkt und auch hier bedeutende Fortschritte gezeitigt. Letztere äußerten sich in einer bedeutenden Vergrößerung der Kesseleinheiten, des Dampfdruckes, der Heizflächenbeanspruchung sowie in einer besseren Grundflächenausnutzung. Hierbei ging das Bestreben dahin, die mittlere Leistung der Heizflächen zu erhöhen, ohne zu große Steigerung der maximalen Beanspruchung in den ersten Zügen. Den Schwerpunkt dieser Entwicklung bildeten die Wasserrohrkessel.

Dampfkesselsysteme.

Von den zahlreichen existierenden Kesselsystemen kommen heute hauptsächlich Flammrohrkessel, Wasserrohrkessel und Heizröhrenkessel in Betracht. Trotzdem jedoch mögen im folgenden auch noch einige andere Kesselsysteme besprochen werden, die noch heute für bestimmte Zwecke zur Anwendung kommen.

Man unterscheidet je nach der Bauart zwischen liegenden und stehenden Kesseln. In der Regel werden liegende Kessel angewendet. Je nachdem die Kessel fest aufgestellt sind oder nicht, unterscheidet man zwischen ortsfesten und beweglichen Kesseln. Zu den letzteren gehören die Lokomobil- und Lokomotivkessel.

Der älteste Kessel ist der einfache ***Walzen-*** oder ***Zylinderkessel***, auch WATTscher Kessel genannt. Er hat unter sämtlichen Kesselsystemen den relativ größten Wasserraum und die größte Verdampfungsoberfläche, erfordert jedoch auch verhältnismäßig die größte Grundfläche. Außerdem besitzt er die größte ausstrahlende Oberfläche und weist deshalb einen bedeutenden Strahlungsverlust auf. Er wird heute fast nicht mehr angewendet.

Um die Heizfläche sowie die Länge der Feuerzüge und damit auch die Wärmeausnutzung zu vergrößern, wendet man mehrfache Walzenkessel, sog. Batteriekessel, an (Abb. 142). Hierbei können zur Erzielung einer besseren Wärmeausnutzung

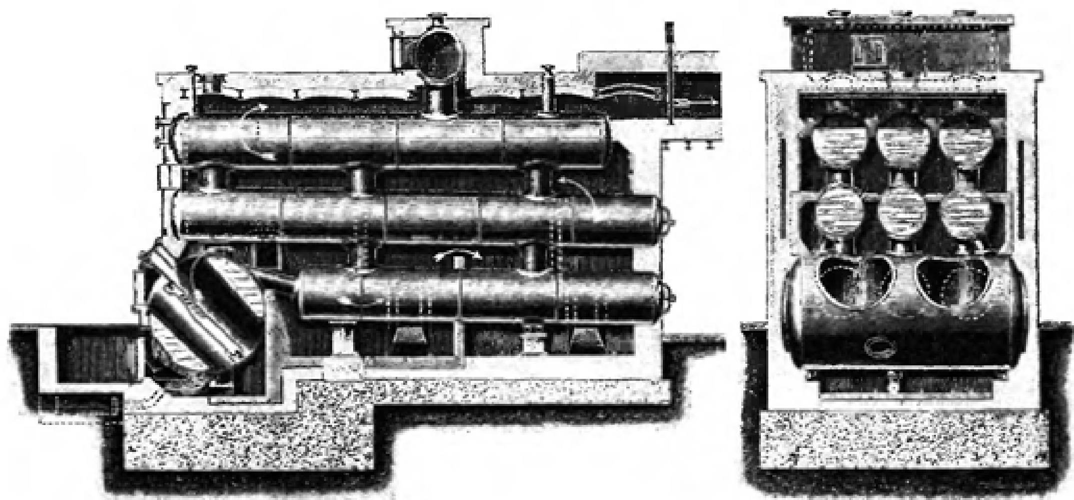


Abb. 142. Batteriekessel mit Tenbrink-Vorlage.
(MASCHINENFABRIK ESSLINGEN.)

noch Quersieder- oder Tenbrink-Vorlagen, wie in Abb. 142, zur Anwendung kommen. Die Tenbrink-Vorlage besteht aus einem Zylinder, der von 1 oder 2 Feuerrohren durchdrungen wird. Letztere sowie der Rost (Schrägrost) besitzen eine Neigung von etwa 45°. Die Tenbrink-Vorlage liegt quer unter den Oberkesseln bzw. vor den Unterkesseln und ist mit sämtlichen Kesseln durch Rohrstutzen verbunden. Der in der Vorlage gebildete Dampf entweicht durch die Stutzen in die Oberkessel und erzeugt so einen guten Wasserumlauf. Die Wärmeausnutzung derartiger Kessel mit Tenbrink-Vorlage ist infolge der Innenfeuerung und der günstigen Verbrennung sehr gut. Ein Nachteil besteht jedoch darin, daß die oberen als Feuerbrücke dienenden Kanten leicht Nietloch- und Kantenrisse sowie auch Risse im vollen Blech bekommen, insbesondere bei Öl- oder Kesselsteinansatz. Überhaupt ist der Tenbrink-Apparat sehr empfindlich gegen Kesselstein. Und endlich lassen sich in den Feuerrohren nur Roste von beschränkten Abmessungen unterbringen, weshalb sich der Tenbrink-Kessel nur für hochwertiges Brennmaterial eignet. Infolge der beschränkten Rostfläche läßt er nur Beanspruchungen bis etwa 16—20 *kg* pro 1 m^2 Heizfläche und Stunde zu. Der eigentliche Tenbrink-Kessel wird heute fast nicht mehr angewendet. Er ist in der Anschaffung ziemlich teuer und kann außerdem nur für Spannungen bis etwa 10 *Atm.* gebaut werden. Auch der mehrfache Walzenkessel als solcher kommt heute nur noch verhältnismäßig selten zur Anwendung. Seine Vorzüge bestehen in seinem großen Wasserraum und seiner leichten Befahr-

barkeit. Er eignet sich daher für Betriebe mit stark wechselnder Dampfentnahme sowie – wenn keine Tenbrink-Vorlage vorhanden ist – für Betriebe mit schlechtem Speisewasser und geringwertigem Brennmaterial. Allerdings macht der große Wasserraum den Walzenkessel dort ungeeignet, wo auf schnelles Anheizen Wert gelegt wird oder wo längere Betriebspausen vorkommen, da im letzteren Falle ein erheblicher Kohlenaufwand zum Anheizen nötig ist. Gegenüber den Flammrohrkesseln und den Röhrenkesseln hat der mehrfache Walzenkessel den Nachteil einer großen Außenfläche des Mauerwerks, weshalb der Strahlungsverlust groß ist.

Die ***Flammrohrkessel*** sind englischen Ursprungs. Man unterscheidet Einflammrohr-, Zweiflammrohr- und Dreiflammrohrkessel. Dementsprechend wird der Wasserraum seiner ganzen Länge nach von 1, 2 oder 3 Flammrohren durchzogen. (Abb. 143 zeigt z. B. einen Zweiflammrohrkessel). Die Feuerung befindet sich hier in der Regel in den Flammrohren, welche stets den ersten Zug des Dampfkessels bilden. Die weitere Führung der Heizgase geschieht am Kesselmantel entlang und von da zum Fuchs.

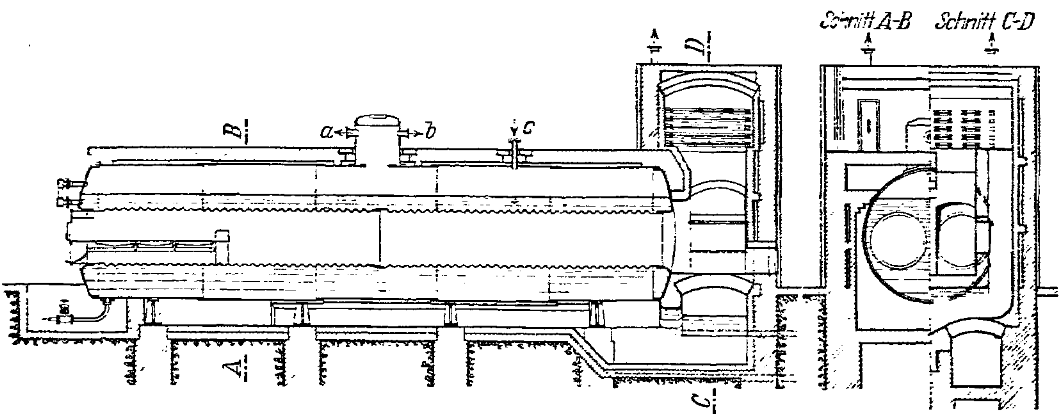


Abb. 143. Zweiflammrohrkessel mit Überhitzer der MASCHINENFABRIK AUGSBURG-NÜRNBERG.

Infolge der Innenfeuerung findet der Hauptwärmeübergang in den Flammrohren statt. Man kann etwa annehmen, daß in den Flammrohren 70–75% der gesamten nutzbaren Wärme übergehen. Dies bedingt geringere Strahlungsverluste der Flammrohrkessel und damit eine bessere Wärmeausnutzung als bei den Walzen- und Batteriekesseln mit ihren Außenfeuerungen. Der Wasserraum der Flammrohrkessel ist zwar nicht so groß wie derjenige der Walzenkessel, jedoch immer noch so reichlich, daß der Flammrohrkessel zu den Großwasserraumkesseln gezählt wird. Mit dem geringeren Wasserraum und der verhältnismäßig größeren Heizfläche hängt es zusammen, daß der Flammrohrkessel leichter anzuheizen ist und rascher Dampf entwickelt als der Walzenkessel. Den Vorzug großer Verdampfungsoberfläche und daher trockenen Dampfes hat der Flammrohrkessel mit dem Walzenkessel gemein. Als Nachteil des Flammrohrkessels ist die Beschränkung in der Größe der Rostfläche anzuführen. Wenn man nämlich mit der Rostgröße über ein gewisses Maß hinausgeht, so bekommt man sehr große Flammrohrdurchmesser und Mäntel, was bei höheren Dampfspannungen zu sehr schweren und teuren Kesseln führt.

Flammrohrkessel eignen sich daher in erster Linie für hochwertiges Brennmaterial. Bei Verfeuerung minderwertigen Brennmaterials ist schon mit Rücksicht auf die Unterbringung der erforderlichen großen Rostfläche eine Vorfeuerung notwendig. Diese hat den Nachteil größerer Strahlungsverluste. Auch wird dadurch der Kessel teurer. Dagegen ist die Verbrennung minderwertigen Brennmaterials in Vorfeuerungen besser.

Für die Flammrohre werden heute in der Regel Wellrohre angewendet, da diese gegenüber den auftretenden Wärmedehnungen eine gute Längselastizität besitzen und gleichzeitig auch in der Querrichtung genügend steif sind. Glatte, aus einzelnen Schüssen zusammengesetzte Flammrohre, wie sie früher meist angewendet wurden, kommen heute kaum mehr in Betracht. Um die Verdampfungsfähigkeit des Flammrohrs sowie den Kesselwirkungsgrad zu erhöhen, werden bisweilen noch Quersieder und Galloway-Röhren verwendet. Meistens wird allerdings davon abgesehen mit Rücksicht auf die Kostenfrage.

Der Einbau des Überhitzers findet im zweiten Zug, d. h. unmittelbar hinter dem Flammrohr, statt, u. zw. derart, daß mittels Regulierklappen ein Teil der Heizgase nach dem Kesselmantel abgelenkt werden kann. Der Flammrohrkessel wird gebaut bis zu Heizflächen von 130—150 m^2. Er verträgt eine stündliche Heizflächenbeanspruchung bis zu 30 *kg* auf 1 m^2 und darüber.

Beim ***Heiz-*** oder ***Rauchröhrenkessel*** wird der Wasserraum von einer größeren Anzahl kleiner Rauchrohre durchzogen. Die Heizgase durchströmen das Innere der Rohre, während ihre Außenwand vom Wasser umspült wird. Die

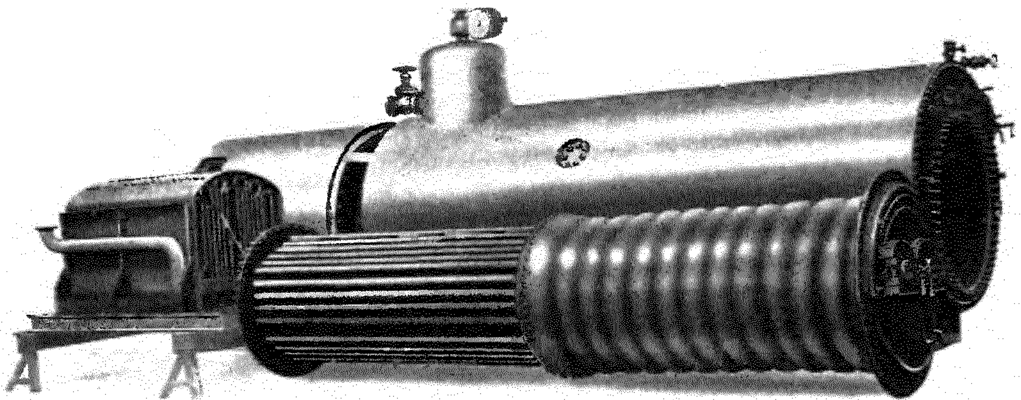


Abb. 144. Lokomobilkessel von 65 m^2 Heizfläche, 15 *Atm.*, Rohrsystem und Überhitzer ausgezogen, von HENSCHEL & SOHN G. M. B. H., Kassel.

Vorteile der Heizröhrenkessel bestehen in ihrer raschen Betriebsbereitschaft sowie in der Möglichkeit der Erzielung großer Heizflächen bei geringem Raumbedarf. In Verbindung mit Flammrohren bzw. Feuerbüchsen haben die Heizröhrenkessel den Vorteil guter Wärmeausnutzung. Des weiteren besitzen sie infolge ihres geringen Wasser- und Dampfinhaltes den Vorzug, daß sie beim Unterbrechen des Betriebes geringere Abkühlungsverluste erleiden als Großwasserraumkessel. Allerdings hat der geringe Wasserraum zur Folge, daß der Heizröhrenkessel für Betriebe mit stark schwankender Dampfentnahme ungeeignet ist.

Als Nachteile der Heizröhrenkessel sind zu nennen ihre Empfindlichkeit gegen Kesselstein, die schwierige Reinigung ihrer Rohre, wenigstens bei nicht ausziehbarem Röhrenbündel, sowie ihre verhältnismäßig kleine Wasseroberfläche. Sie lassen sich außerdem wenig forcieren, weil die Rohre an den Einwalzstellen leicht lecken und weil der Zugquerschnitt der Rohre verhältnismäßig klein ist. Infolge ihrer Empfindlichkeit gegen Kesselstein eignen sich Heizröhrenkessel nur für weiches Speisewasser. Speziell bei den Heizröhrenkesseln mit Unterfeuerung kommt noch in Betracht, daß Schlamm und Kesselstein sich hauptsächlich auf der am meisten angestrengten Feuerplatte absetzen.

Die Zugführung und die übliche Art der Einmauerung erfolgt derart, daß die Heizgase zuerst unter dem Kesselmantel hinziehen, dann durch die Rohre zurückströmen und zuletzt durch 2 Seitenzüge nach dem Schornstein entweichen. Das Röhrenbündel liegt sonach im zweiten Zug und ist der Einwirkung der direkten Flammen entzogen, was für die Schonung der Einwalzstellen der Rauchrohre sehr wichtig ist. Aus diesem Grunde führt man bei großen Kesseln die Gase bisweilen erst durch den Unterzug, dann durch 2 Seitenzüge zurück und endlich durch die Rohre wieder nach hinten, so daß letztere im dritten Zug liegen.

Der reine Heizröhrenkessel wird heute fast nicht mehr angewendet. Am häufigsten gelangt der durch Abb. 144 dargestellte ausziehbare Röhrenkessel, sei es für ortsfeste oder bewegliche Anlagen (Lokomobile), zur Anwendung. Er ist in der Regel mit einer Innenfeuerung ausgerüstet. Die Rauchrohre schließen unmittelbar

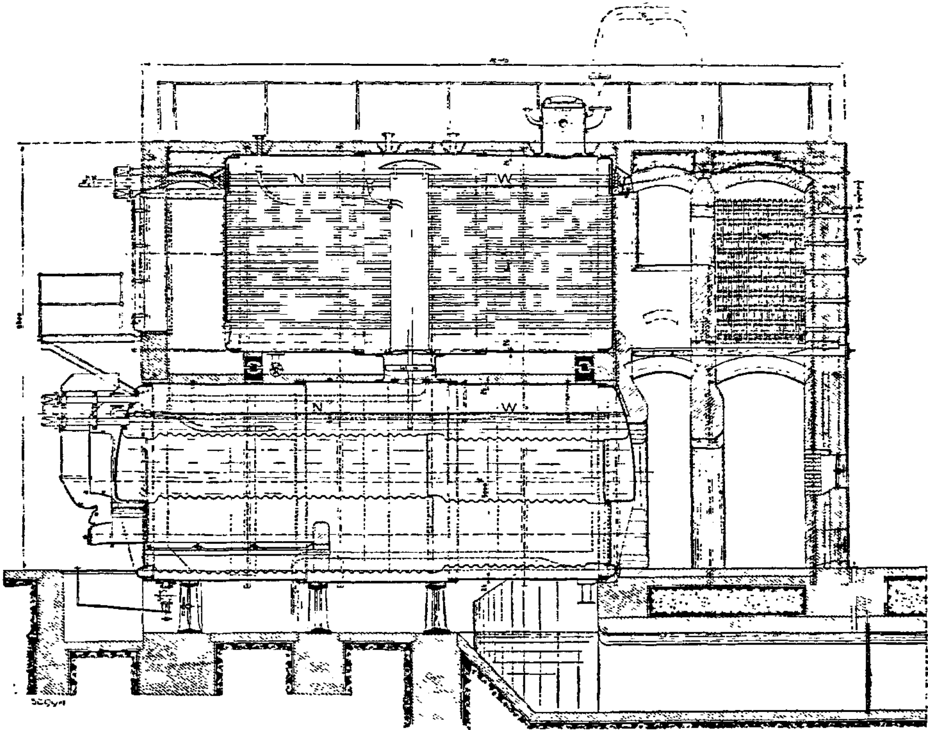


Abb. 145. Flammrohr-Heizrohr-Kessel der SÄCHS. MASCHINENFABRIK VORM. RICH. HARTMANN A. G., Chemnitz.

an die gewellte Feuerbüchse an. Der Überhitzer ist in die Rauchkammer hinter den Rauchröhren eingebaut. Vom Überhitzer aus gehen die Gase direkt nach dem Schornstein. Auf die Mantelheizfläche wird hier ganz verzichtet. Die Ausziehbarkeit des Röhrenbündels samt Feuerbüchse ermöglicht eine bequeme Reinigung von angesetztem Kesselstein. Feuerbüchse und Heizröhrenbündel werden zu diesem Zweck nicht mit dem Kessel vernietet, sondern verschraubt.

Nicht selten werden Flammrohrkessel und Heizröhrenkessel miteinander kombiniert, wobei der Flammrohrkessel unten und der Heizrohrkessel oben angeordnet wird (Abb. 145). Die Verbindung zwischen Unter- und Oberkessel erfolgt durch 1 oder 2 Rohrstutzen. Die Heizgase durchziehen erst die Flammrohre, dann die Heizröhren und umspülen endlich die Kesselmäntel. Die Heizröhren liegen sonach im zweiten Zug und sind der direkten Einwirkung der Flammen entzogen.

Der Flammrohr-Heizrohr-Kessel (Abb. 145), auch Doppelkessel genannt, besitzt bei geringer Raumbeanspruchung im Grundriß die Vorteile der Innenfeuerung

und eines verhältnismäßig großen Wasserraums. Da auch bei Anordnung zweier Flammrohre das Verhältnis von Heizfläche zu Rostfläche größer ist als bei anderen Kesselsystemen, so erhält man eine lange Zugführung der Heizgase und damit eine sehr gute Wärmeausnutzung. Rauchgasvorwärmer (Economiser) sind daher bei diesem Kesselsystem meist nicht erforderlich. Der Doppelkessel hat in seiner normalen Ausführung den Nachteil, daß er infolge seiner beschränkten Rostfläche nur Beanspruchungen bis höchstens 19 *kg* pro 1 m^2 Heizfläche zuläßt. Ein Wasserrohrkessel in Verbindung mit einem Rauchgasvorwärmer ergibt dieselbe oder eine bessere Wärmeausnutzung und fällt mit Rücksicht darauf, daß er höhere Beanspruchung als der Doppelkessel verträgt, in der Anschaffung billiger aus als dieser.

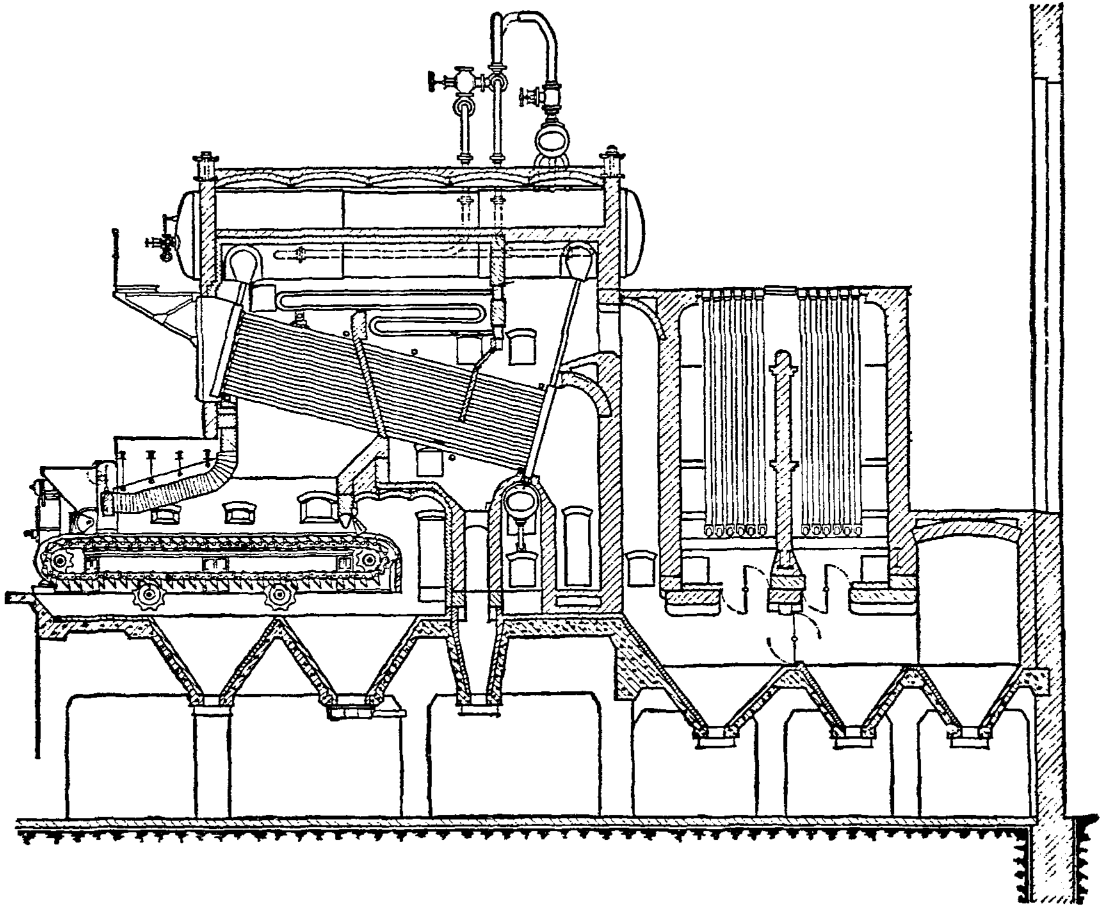


Abb. 146. Teilkammer-Wasserrohrkessel mit Überhitzer, Rauchgasvorwärmer und Wanderrostfeuerung der MASCHINENFABRIK AUGSBURG-NÜRNBERG.

Der heute sehr beliebte ***Wasserrohrkessel*** (Abb. 146 und 147) besteht aus dem eigentlichen Dampferzeuger, d. i. eine größere Anzahl flußeiserner Röhren, die innen von Wasser erfüllt und außen von den Heizgasen umspült werden, und dem walzenförmigen Oberkessel. Er ist insbesondere dort am Platz, wo auf beschränktem Raum große Heizflächen unterzubringen sind, sowie dort, wo es sich um hohe Dampfspannungen handelt. Für hohe Dampfdrucke ist der Wasserrohrkessel um deswillen besonders geeignet, weil seine Röhren geringen Durchmesser besitzen, nur durch inneren Druck beansprucht werden und deshalb sehr widerstandsfähig sind.

Außer den Vorteilen, die in der geringen Raumbeanspruchung und der Anwendung hoher Dampfspannungen liegen, hat der Wasserrohrkessel noch den Vorzug kurzer Anheizdauer bzw. rascher Betriebsbereitschaft, da er infolge seines

kleinen Wasserraums und seines für gewöhnlich sehr flotten Wasserumlaufs eine schnelle Dampfentwicklung gestattet. Zudem erleidet er in den Betriebspausen geringere Abkühlungsverluste als Großwasserraumkessel. Diese beiden Eigenschaften

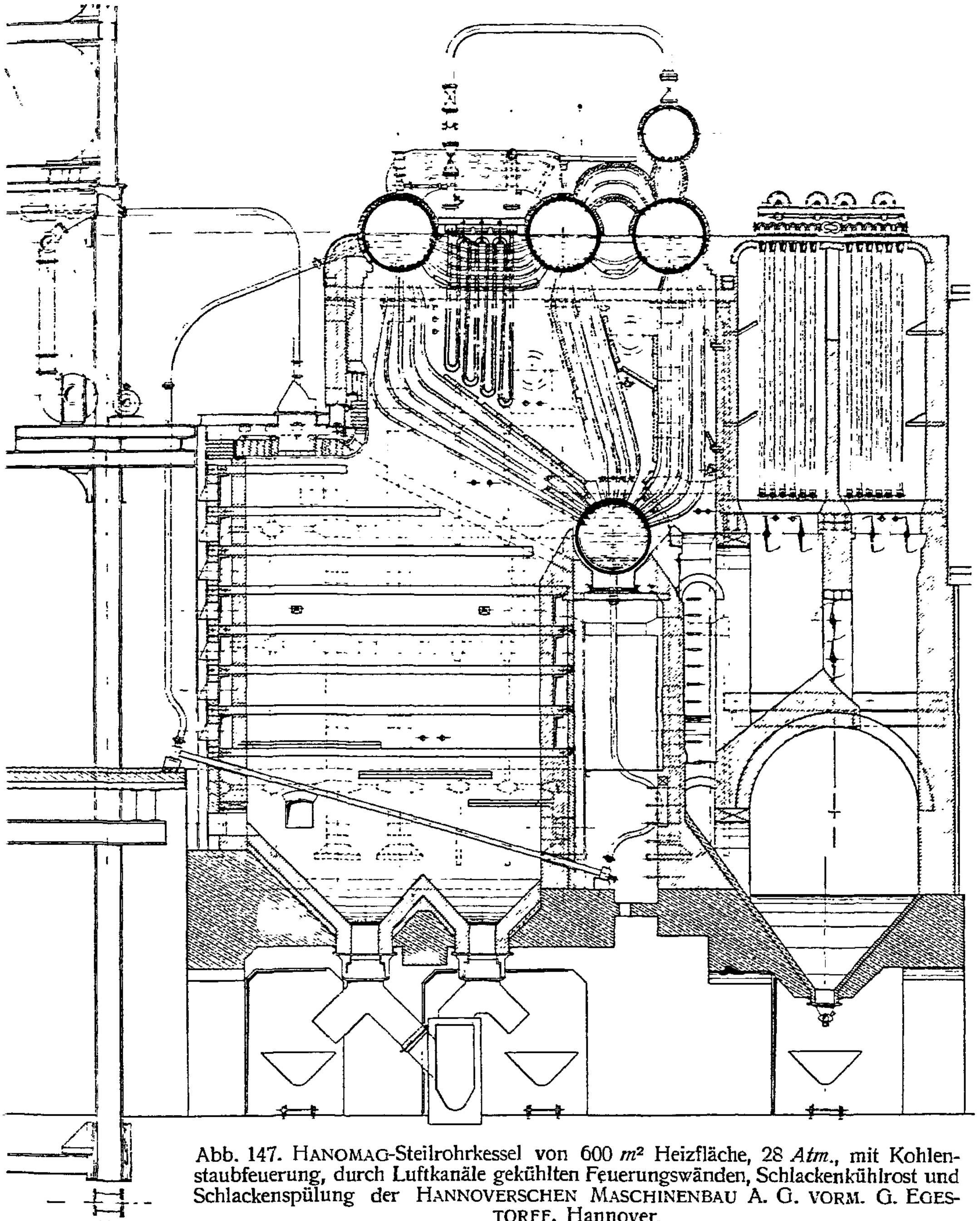


Abb. 147. HANOMAG-Steilrohrkessel von 600 m^2 Heizfläche, 28 *Atm.*, mit Kohlenstaubfeuerung, durch Luftkanäle gekühlten Feuerungswänden, Schlackenkühlrost und Schlackenspülung der HANNOVERSCHEN MASCHINENBAU A. G. VORM. G. EGESTORFF, Hannover.

sind insbesondere für Reserveanlagen und solche Anlagen von großem Wert, die nur in kurzen Zeitabschnitten betrieben werden.

Allerdings bedingt der geringe Wasservorrat den Nachteil einer geringen Wärmereserve und eines kleinen Verdampfungsspiegels. Der geringe Wasserinhalt macht den Wasserrohrkessel für stark wechselnde Betriebe mit plötzlichen größeren

Dampfentnahmen weniger geeignet, während der kleine Verdampfungsspiegel im Verein mit dem langen und komplizierten Wege der Dampfbläschen die Ursache bildet, weshalb der Wasserrohrkessel, insbesondere bei hoher Beanspruchung, mehr oder weniger nassen Dampf liefert. Allerdings spielt die Trockenheit des Dampfes seit der Einführung der Überhitzung nicht mehr die Rolle wie früher beim Sattdampfbetrieb, da der Überhitzer gewissermaßen als Nachverdampfer und Dampftrockner wirkt.

Um die Dampfspannung auch bei Betrieben mit stark wechselnder Dampfentnahme möglichst konstant halten zu können, führt man den Wasserrohrkessel mit besonders großem Wasserraum aus, indem man ihn mit großen Oberkesseln ausrüstet. Je wechselnder die Dampfentnahme ist, umso größer werden in der Regel die Oberkessel gewählt, wobei für große Heizflächen auch 2 Oberkessel angewendet werden. Man kommt so auf Wasserräume, die fast so groß wie beim Flammrohr-Heizrohrkessel sind, allerdings bei weitem noch nicht so groß wie beim Flammrohrkessel. Gleichzeitig erreicht man durch reichlich bemessene Oberkessel eine größere Verdampfungsoberfläche und damit eine geringere Dampfnässe, wenn auch diesem Umstande nach obigen Ausführungen nicht mehr die Bedeutung beizulegen ist wie früher.

Der Überhitzer ist bei Schrägrohr-Wasserrohrkesseln meist zwischen Oberkessel und Röhrenbündel angeordnet, bisweilen jedoch liegt er in besonders gemauerten Taschen neben dem Oberkessel. Letztere Anordnung bezweckt, daß der Oberkessel jederzeit befahren und gegebenenfalls nachgestemmt werden kann, ohne den Überhitzer ausbauen zu müssen, sowie daß die Überhitzerschlangen bequem von der Kesseldecke aus nach unten mit Dampf oder Druckluft abgeblasen werden können. Auch kann sich bei seitlicher Anordnung die Flugasche bequem unten ablagern, ohne daß die Überhitzerrohre zugelegt werden, wie dies bei der Anordnung zwischen Oberkessel und Röhrenbündel vorkommen kann. Der Wasserrohrkessel eignet sich, ebenso wie der Walzenkessel, für geringwertiges Brennmaterial, da er infolge seiner Unterfeuerung die Unterbringung großer Rostflächen gestattet.

Der Wasserrohrkessel ist, insbesondere bei hoher Beanspruchung, empfindlich gegen hartes Speisewasser. Durch Kesselsteinansatz in den Röhren kann infolge von Wärmestauung ein Überhitzen des Rohrmaterials und damit ein Krummziehen, ein Aufweiten oder gar ein Aufreißen der Röhren eintreten. Da die Reinigung der Röhren von angesetztem Kesselstein immerhin ziemlich zeitraubend ist, weil für jedes Rohr ein Verschlußdeckel geöffnet werden muß, so sollte man bei Wasserrohrkesseln stets eine Wasserreinigung vorsehen, wenn das vorhandene Speisewasser nicht von guter Beschaffenheit ist. Speziell bei den sog. Hochleistungskesseln sollte man nur mit Kondensat speisen, da hier zu berücksichtigen ist, daß selbst bei Vorhandensein einer Wasserreinigung die Zusammensetzung des Speisewassers wechselt, da Wasserreiniger nicht immer vollkommen arbeiten. Hochleistungskessel kommen deshalb hauptsächlich für Dampfturbinen-Kraftwerke in Betracht, wo das Kondensat aus der Oberflächenkondensation unmittelbar wieder gespeist werden kann, so daß nur das Zusatzwasser zu reinigen ist.

Als Hochleistungskessel bezeichnet man, wie schon der Name sagt, solche Kessel, die eine sehr hohe Beanspruchung der Heizflächen zulassen. Die höchsten Leistungen lassen sich beim Wasserrohrkessel erzielen, da dieser die beste Wasserzirkulation aufweist und die Unterbringung sehr großer Rostflächen ermöglicht.

Man hat schon Beanspruchungen von 40 *kg* pro 1 m^2 Heizfläche und Stunde und darüber erreicht. Hierbei sind die am stärksten angestrengten Teile der Heizfläche bis zu 150 *kg* pro 1 m^2 und mehr beansprucht. Diese außerordentlich hohe Beanspruchung schadet erfahrungsgemäß den unteren Rohrenden nicht, wenn der Wasserumlauf gut ist. Moderne Hochleistungskessel beanspruchen so wenig Grundfläche, daß fast nur die Größe des Rostes für die Grundfläche bestimmend ist.

Der Bau von Hochleistungskesseln ist vor allem eine Feuerungsfrage. An Stelle der Handfeuerungen mußten mechanische Feuerungen treten. Diese setzen der Größe der Rostfläche praktisch keine Grenzen. Speziell für Wasserrohrkessel ist die Wanderrostfeuerung die geeignetste Feuerung (vgl. Abb. 146). Zweifellos verdankt der Wasserrohrkessel einen guten Teil seiner heutigen Beliebtheit dem Wanderrost. Voraussetzung für die Anwendung des Wanderrostes ist jedoch, daß die Kohle leicht entzündlich ist und keinesfalls unter 12—15% flüchtige Bestandteile enthält, sowie daß sie keine fließende Schlacke bildet. Außer Steinkohlen eignen sich auch hochwertige Braunkohlensorten für den Wanderrost, ebenso auch Braunkohlenbriketts. Für letztere empfiehlt sich eine kleinere Brikettform. Die Korngröße des Brennstoffs soll möglichst 40 *mm* nicht übersteigen. In Fällen, wo die Rostbreite größer als 2400 *mm* wird, ordnet man Doppelroste an, da alsdann die Schamottegewölbe sich nicht mehr frei tragen und der Rost Schwierigkeiten bereitet. Zu beachten ist, daß der Wanderrost ausreichende Beanspruchung und ziemlich starken Zug erfordert. Man hat bei normaler Beanspruchung des Kessels etwa 20 *mm* Zugstärke am Kesselende nötig.

Je nach der Lage der Rohre unterscheidet man Schrägrohrkessel und Steilrohrkessel. Eine Ausführung der letzteren Art zeigt die Abb. 147.

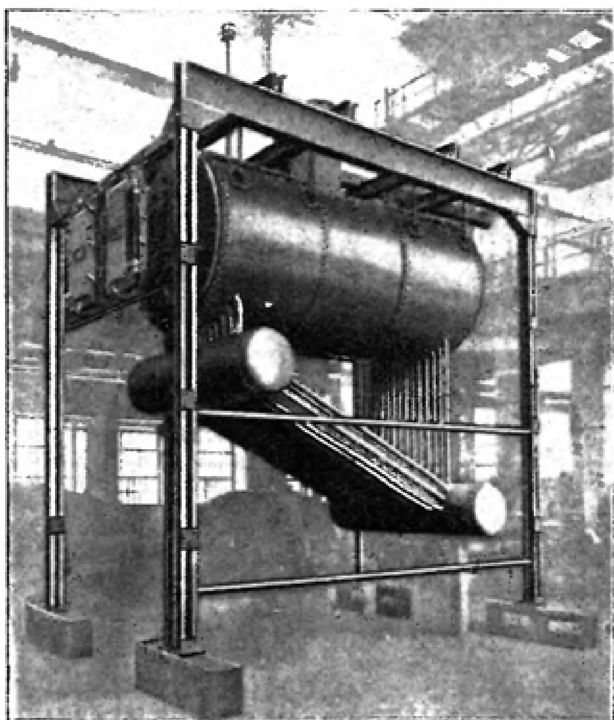


Abb. 148. Wasserrohr-Rauchrohr-Kessel (auch STIERLE-Kessel genannt) von 300 m^2 Heizfläche, 15 *Atm.*, von HENSCHEL & SOHN, G. M. B. H., Kassel.

Als Vorteile des Steilrohrkessels sind die folgenden anzuführen: Die Steilrohrkessel vertragen bei richtiger Konstruktion die höchste Beanspruchung und nehmen die kleinste Grundfläche in Anspruch; ihre Breite ist zwar ziemlich dieselbe wie bei Schrägrohrkesseln, da eben die Rostfläche untergebracht werden muß; dagegen ist die Tiefe des Steilrohrkessels im allgemeinen etwas kleiner, die Höhe jedoch wesentlich größer als beim Schrägrohrkessel. Speziell bei Verfeuerung minderwertigen Brennstoffs haben Steilrohrkessel noch den Vorteil, daß wegen der steilen Rohre die Reinigung von Flugasche leichter auszuführen ist.

Steilrohrkessel werden heute neben Hochleistungskesseln insbesondere für größere Dampfturbinen-Kraftwerke angewendet wegen ihres geringen Bedarfs an Grundfläche und der Möglichkeit, sehr große Einheiten anwenden zu können. Während Schrägrohrkessel nur bis zu Einheiten von 450—500 m^2 Heizfläche ausgeführt werden, hat man schon Steilrohrkessel bis 3000 m^2 Heizfläche gebaut.

Abb. 148 zeigt einen Wasserrohr-Rauchrohr-Kessel, auch wohl STIERLE-Kessel genannt. Dieses Kesselsystem beansprucht, ebenso wie der Wasserrohrkessel, eine kleine Grundfläche und verbindet im übrigen den Vorzug des Wasserrohrkessels, nämlich hohe Leistungsfähigkeit, mit dem Vorzug des Rauchrohrkessels, hoher Wirtschaftlichkeit. Letztere ist eine Folge des guten Wärmeübergangs durch die engen

und dünnwandigen Röhren, die allseitig vom Wasser umgeben sind und deshalb keine Ausstrahlungsverluste verursachen.

Der kombinierte Wasserrohr-Heizrohr-Kessel hat gegenüber dem Wasserrohrkessel noch den Vorteil eines wesentlich größeren Wasserraumes, was besonders für Betriebe mit schwankender Dampfentnahme von großer Wichtigkeit ist. Der Wasserinhalt des Wasserrohr-Heizrohr-Kessels liegt etwa in der Mitte zwischen demjenigen eines Schrägrohr-Wasserrohr-Kessels mit Oberkessel und eines Flammrohr-Heizrohr-Kessels.

Da die Rauchrohre beim Wasserrohr-Heizrohr-Kessel im dritten Zuge liegen, so wird die Gefahr des Rinnens an den Rohreinwalzstellen, wie es bei Flammrohr-Heizrohr-Kesseln so häufig vorkommt, vermieden oder doch wenigstens erheblich vermindert.

Für kleine Anlagen mit geringem Dampfbedarf und beschränktem Grundriß werden ***stehende Kessel*** ohne Einmauerung angewendet. Man unterscheidet verschiedene Typen von Vertikalkesseln. Am häufigsten kommen die sog. LACHAPELLE-Kessel zur Anwendung. Es sind dies stehende Flammrohrkessel, auch Quersiederkessel genannt (Abb. 149). In dem zylindrischen Kesselmantel befindet sich das Flammrohr bzw. die Feuerbüchse mit der Feuerung. Die Feuerbüchse ist zwecks Vergrößerung der Heizfläche von einigen übereinander und versetzt angeordneten Quersiedern durchzogen. Der Blechschornstein sitzt in der Regel unmittelbar auf dem Kessel.

Bei einem anderen System, dem stehenden Heizrohrkessel (Abb. 150), ist die Feuerbüchse wesentlich niederer ausgebildet. In die Decken der Feuerbüchse und des äußeren Kesselmantels sind senkrecht stehende Heizröhren eingewalzt, welche von den Heizgasen durchzogen werden. Der Verdampfungsspiegel ist hier verhältnismäßig klein; doch bewirken die durch den Dampfraum gehenden Röhren eine gute Dampftrocknung.

Ein weiterer Kleinkessel ist der sog. FIELD-Kessel. Das Charakteristische an ihm sind die FIELD-Rohre, d. s. am unteren Ende zugeschweißte Siederohre, die in der Feuerbüchsdecke befestigt sind und in das Innere der Feuerbüchse hineinragen. In den eigentlichen FIELD - Röhren befinden sich engere Einhänge-

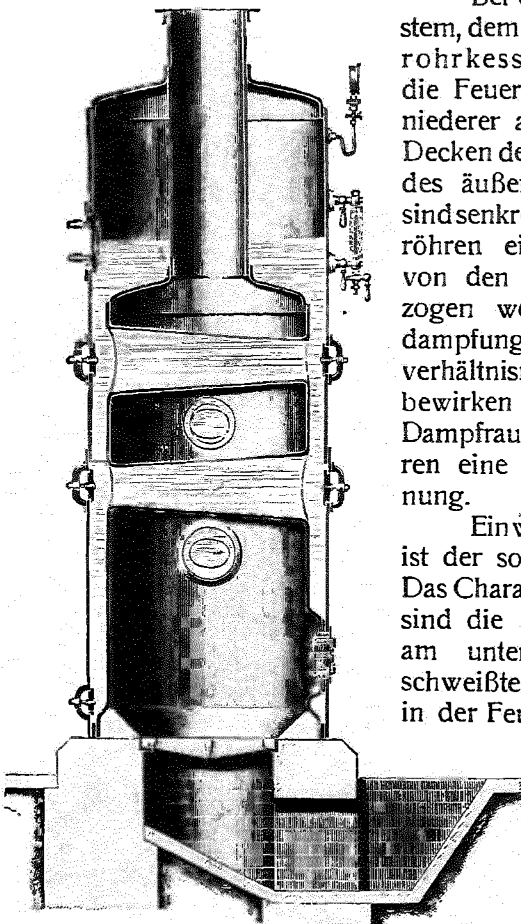


Abb. 149. Flammrohr- (Quersieder-) Kessel. (H. PAUCKSCH A.-G., Landsberg a. W.)

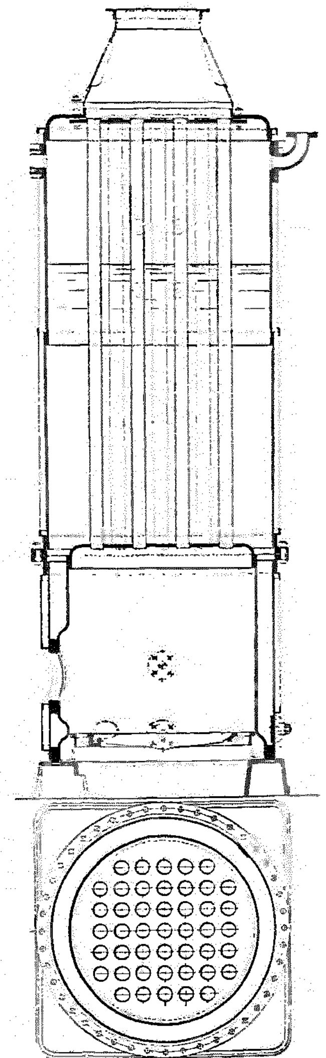


Abb. 150. Stehender Röhrendampfkessel. (MASCHINENBAUANSTALT HUMBOLDT.)

rohre, die einen Wasserumlauf sowie eine längere Haltbarkeit der FIELD-Rohre bewirken sollen.

Außer den beschriebenen Kesseln gibt es noch eine Reihe von Kleinkesseln, auf die jedoch hier nicht näher eingegangen werden kann, zumal sie verhältnismäßig selten zur Ausführung kommen. Am häufigsten wird, wie bereits erwähnt, der Quersiederkessel ausgeführt. Man wendet ihn bis zu Heizflächen von 30 m^2 an, ebenso auch den stehenden Heizrohrkessel. Alle diese Kessel eignen sich infolge ihres geringen Wasserinhalts und mit Rücksicht darauf, daß kein Mauerwerk mitzuerwärmen ist, für schnelles Anheizen. Dagegen ist die Brennstoffausnutzung meist nicht besonders gut; auch erzeugen sie in der Regel nassen Dampf. Wegen der kurzen Feuerzüge sind möglichst kurzflammige Brennstoffe zu verwenden.

Wahl und Bedienung der Kesselanlage.

Wie bereits oben erwähnt, kommen meist liegende Kessel zur Anwendung. Speziell für die chemische Industrie verdienen im allgemeinen Kessel mit möglichst großem Wasserraum den Vorzug. Ein großer Wasserraum ist um deswillen erwünscht, weil die Entnahme des Heiz- und Kochdampfes in chemischen Betrieben in der Regel nicht gleichmäßig geschieht. Bei stark schwankender Dampfentnahme muß aber eine möglichst große Wärmereserve in Form eines reichlichen Wasserinhalts vorhanden sein. Wo die natürliche Speicherwirkung der Kesselanlage nicht genügt, kann die Aufstellung eines besonderen Wärmespeichers nach Art des RUTHS-Speichers zu empfehlen sein. Der Betrieb wird alsdann so geführt, daß dieser Speicher die Schwankungen im Dampfverbrauch ausgleicht, während die Kessel ständig gleichmäßig belastet sind, also mit günstigstem Wirkungsgrade betrieben werden können.

Da durch unsachgemäße Anlage und Betrieb eines Dampfkessels eine große Gefahr für die Umgebung einer solchen Anlage entstehen kann, so haben sich fast alle Kulturstaaten zur Herausgabe gesetzlicher Bestimmungen und Verordnungen, nach denen die Ausführung, Aufstellung und Bedienung der Dampfkessel zu erfolgen hat, entschlossen. Bei uns in Deutschland gelten seit dem 10. Januar 1910 die vom Bundesrat erlassenen allgemeinen polizeilichen Bestimmungen über die Anlegung von Dampfkesseln. Außer diesen Bestimmungen sind noch gewisse Sonderbestimmungen der verschiedenen Bundesstaaten zu beachten. Jeder neu oder erneut zu genehmigende Dampfkessel ist einer Bauprüfung und einer Wasserdruckprobe zu unterziehen. Außerdem bedarf er nach § 24 der Gewerbeordnung einer gewerbepolizeilichen Genehmigung. Hierbei wird die Anlage daraufhin geprüft, ob sie den bestehenden bau-, feuer- und gesundheitspolizeilichen Vorschriften entspricht. Ist die Anlage genehmigt und in Betrieb genommen, so hat der Besitzer die Verpflichtung, sie in gewissen Zeitabschnitten einer inneren und äußeren Revision unterziehen zu lassen.

Von Wichtigkeit für den Kesselbesitzer ist eine aufmerksame und sachgemäße Bedienung und Instandhaltung der Kesselanlage. Bei nachlässiger Bedienung können Kesseldefekte, unter Umständen auch eine Kesselexplosion eintreten; weitaus die meisten Explosionen sind auf Unachtsamkeiten des Bedienungspersonals (Wassermangel u. s. w.) zurückzuführen. Auch die Verwendung schlechten Speisewassers kann die Ursache einer Explosion bilden. Ist nämlich das Wasser hart oder ölhaltig, so bildet sich im Innern des Kessels eine Stein- oder Ölschicht, die den Wärmedurchgang hemmt und örtliche Wärmestauungen im Kesselblech hervorbringt. Die Folge dieser Wärmestauungen kann eine Einbeulung oder Ausbauchung der Kesselwandung sein, welche ihrerseits ein Aufreißen der Wandung und damit eine Explosion des Kessels zur Folge haben kann. Man muß deshalb auf eine gute Reinigung des Speisewassers bedacht sein. Die dem Wasser mechanisch beigemengten Stoffe können teils durch Absetzenlassen, teils durch Filtration entfernt werden; die im Wasser gelöst enthaltenen Bestandteile, die eigentlichen Kesselsteinbildner, müssen auf chemischem Wege ausgeschieden werden (vgl. Wasser). Wasser, welches eine größere Menge von Calcium- und Magnesiumsalzen enthält und demzufolge als hart bezeichnet wird, muß gereinigt werden. Die Reinigung des Wassers kann hierbei in oder außerhalb des Kessels erfolgen. Meistens geschieht sie außerhalb, u. zw. mittels Soda und Kalk; diese Chemikalien werden dem Wasser vor seiner

Einführung in den Kessel in einem meist kontinuierlich arbeitenden Apparat zugesetzt und bewirken eine Ausfällung der Kesselsteinbildner. Das Wasser sollte hierbei den Reinigungsapparaten mit einer Temperatur von 60—70° zugeführt werden, da bei dieser Temperatur die Ausfällung der Kesselsteinbildner schneller und leichter vor sich geht. Die Art und Menge der zuzusetzenden Chemikalien ist der Zusammensetzung und Härte des Wassers entsprechend zu wählen. Nicht selten wird auch von der Permutit-Wasserreinigung Gebrauch gemacht (s. Permutit).

Wo das Kondensat von Dampfmaschinen zum Kesselspeisen verwendet wird, ist eine vorherige gründliche Reinigung des Wassers von Öl erforderlich. Nur das Kondensat von Dampfturbinen ist vollständig ölfrei, weil hier der Arbeitsdampf nicht mit geschmierten Flächen in Berührung kommt. Zur Entfernung des Öles aus dem Kondensat empfiehlt sich die gleichzeitige Anwendung eines ausreichend bemessenen Dampfentölers sowie eines Wasserentölers. Man kann alsdann ein Kondensat von solcher Reinheit bekommen, daß bei seiner Verwendung die Kessel wesentlich reiner bleiben als bei Speisung von enthärtetem Wasser. Denn selbst bei gut arbeitenden Wasserreinigungsanlagen ist es nicht möglich, Schlammbildungen im Kessel gänzlich zu vermeiden.

Die durch die Wasserreinigung bedingte Erhöhung der Anlagekosten wird durch die gesteigerte Betriebssicherheit und die längere Lebensdauer des Kessels reichlich ausgeglichen. Außerdem hat die Reinhaltung der Heizflächen von Kesselstein oder Öl eine bessere Wärmeausnutzung des Brennstoffs zur Folge.

In der chemischen Industrie wird gespannter Wasserdampf nicht nur als Kraftträger, sondern vor allem als Wärmeträger verwendet, da hier große Mengen Wärme zum Heizen, Trocknen, Kochen u. s. w. benötigt werden. Die Verwendung von Dampf als Wärmeträger bietet gegenüber der direkten Wärmeerzeugung durch Feuerungen den Vorteil, daß man den gesamten Wärmebedarf verschiedener Betriebsabteilungen in bequemster Weise von einer einzigen Stelle aus decken kann. Die Errichtung einer gemeinsamen, dem gesamten Kraft- und Wärmebedarf entsprechend bemessenen Kesselanlage ist schon um deswillen vorzuziehen, weil sich hierbei der Betrieb weit wirtschaftlicher gestalten läßt, als wenn eine größere Zahl räumlich getrennter Feuerstellen vorhanden ist. Außerdem hat die zentrale Wärmeerzeugung noch den Vorzug größerer Feuersicherheit; dieser Vorteil kann bei manchen Betrieben allein schon zugunsten der Dampfheizung ausschlaggebend sein. Das Heizen mit Dampf hat endlich noch den Vorzug, daß hierbei die Regelung der Temperatur, wenigstens bei Verwendung von Sattdampf, durch selbsttätig wirkende Spannungsregler erfolgen kann, da bei gesättigtem Dampf die Temperatur eine Funktion der Spannung ist; ein Verbrennen des zu erwärmenden Körpers ist somit hier vollständig ausgeschlossen. In Anbetracht dieser Vorteile wird man die direkte Feuerheizung nur noch dort anwenden, wo Temperaturen über etwa 400° gefordert werden, da sich derartig hohe Temperaturen selbst bei Verwendung von Heißdampf nicht mehr erzeugen lassen.

Damit die auf die Heizvorgänge sowie auf die Krafterzeugung entfallenden Kosten möglichst gering werden, müssen die Dampfkosten tunlichst herabgesetzt werden. Der Dampfpreis richtet sich hauptsächlich nach dem Brennstoff- bzw. Wärmepreis und dem Wirkungsgrad der Kesselanlage. Um daher einen möglichst niedrigen Dampfpreis zu erzielen, muß man unter sonst gleichen Betriebsverhältnissen darauf bedacht sein, die Feuerungsanlage dem ortsbilligsten Brennstoff entsprechend einzurichten. Näheres über Brennstoffe, deren Heizwert und Zusammensetzung s. Brennstoffe (Bd. II, 627).

Besonders wirtschaftlich gestaltet sich der Betrieb, wenn Kraft- und Wärmeerzeugung miteinander kombiniert werden können, derart, daß der Wärmebedarf ganz oder teilweise durch Abdampf oder Zwischendampf von Kraftmaschinen gedeckt werden kann. Dies ist darauf zurückzuführen, daß für die Krafterzeugung

nur ein sehr kleiner Teil der Dampfwärme verbraucht wird, so daß der Abdampf der Kraftmaschine noch etwa 80–90% von der Wärme enthält, die der Maschine mit dem Frischdampf zugeführt wurde. Damit hängt es zusammen, daß die Dampfkraftmaschine bei vollständiger Ausnutzung ihres Abdampfs für Heiz-, Koch- und Trockenzwecke die billigste Betriebskraft darstellt.

Die Heizung mittels Dampfes kann direkt oder indirekt sein. Im ersten Fall wird der Dampf unmittelbar in die zu erwärmende Flüssigkeit eingeleitet: die Übertragung der Dampfwärme auf die Flüssigkeit geschieht hierbei durch direkte Mischung des Dampfes und des Dampfwassers mit der Flüssigkeit. Zur direkten Heizung eignet sich sowohl gesättigter als auch überhitzter Dampf. Da der überhitzte Dampf einen größeren Wärmeinhalt besitzt als der gesättigte, so ist zur Erzeugung einer gewissen Endtemperatur entsprechend weniger Dampf notwendig, und es entsteht infolgedessen auch weniger Dampfwasser; mit anderen Worten, die Verdünnung der betreffenden Lösung ist bei Verwendung von Heißdampf geringer als bei gesättigtem Dampf.

Ebenso wie mit Frischdampf kann man auch mit dem Abdampf von Maschinen heizen; nur muß hierbei der Dampf, sofern er von Kolbenmaschinen herrührt, vorher gut entölt werden, damit die zu erwärmenden Flüssigkeiten nicht durch die im Dampf enthaltenen Ölteilchen verunreinigt werden. Die durch die Entölung des Dampfes bedingten Kosten machen sich zum Teil durch die Rückgewinnung und Wiederverwendung des Öles zu Schmierzwecken bezahlt.

Bei der indirekten Dampfheizung (vgl. auch Abdampfen, Bd. I, 1) kommt der Dampf nicht unmittelbar mit den zu erwärmenden Stoffen in Berührung, sondern ist durch Wandungen, sog. Heizwandungen, von ihnen getrennt. Die Dampfwärme muß also hier zuerst die betreffenden Wandungen passieren, ehe sie in den zu erwärmenden Stoff gelangt; dies bedingt eine ständige Wärmeströmung vom Dampf nach den zu heizenden Stoffen und diese Wärmeströmung ihrerseits einen Temperaturunterschied zwischen dem Dampf mit dem Gefäßinhalt. Je größer hierbei der Temperaturunterschied ist, desto flotter erfolgt die Wärmeströmung und desto kleiner ist die erforderliche Heizfläche. Naturgemäß kann auch hier Maschinenabdampf als Heizmittel verwendet werden, wobei wieder eine Einrichtung zum Entölen vorzusehen ist. Wenngleich hier keine Vermischung des Dampfes mit dem zu erwärmenden Körper stattfindet, so empfiehlt sich trotzdem eine gute Entölung des Abdampfes; ölhaltiger Dampf könnte nämlich mit der Zeit die Heizflächen derart verschmutzen, daß der Wärmeübergang wesentlich verschlechtert würde. Wird das Kondensat wieder in den Kessel gespeist, so ist gemäß den früheren Ausführungen an sich schon eine Entölung des Dampfes erforderlich.

Bei der indirekten Dampfheizung muß das in den Heizkörpern entstehende und sich an den tiefsten Stellen des Heizraums ansammelnde Dampfwasser regelmäßig abgezogen werden; zu diesem Zwecke werden an den tiefsten Punkten des Dampfraums sog. Kondenswasserableiter angeschlossen, die automatisch das Kondensat ablassen. Es ist hierbei von Wichtigkeit, die richtige Einstellung und Dichtheit der Auslaßventile öfters zu kontrollieren; lassen nämlich die Kondenswasserableiter außer Wasser auch Dampf durchtreten, so können hierdurch ganz erhebliche Wärmeverluste entstehen.

Außer zum Erwärmen, Kochen, Verdampfen, Destillieren u. s. w. werden in den meisten chemischen Betrieben mehr oder weniger große Dampfmengen zu Trockenzwecken verbraucht (vgl. auch Abdampfen, Bd. I, 1; Destillieren, Bd. III, 598; Trocknen).

Für größere Betriebe ist es zwecks Berechnung der Selbstkosten von Wichtigkeit, den Dampfverbrauch der verschiedenen Betriebsabteilungen zu kennen. Es werden zu diesem Zweck registrierende Dampfmesser (s. d. Bd. III, 537) in die betreffenden Dampfleitungen eingebaut. Sie haben gleichzeitig den Vorteil, daß sie

Änderungen in der Dampfentnahme augenblicklich erkennen lassen. Ist auch im Kesselhaus ein Dampfmesser angebracht, so ist der Kesselwärter durch dessen Beobachtung in der Lage, die oft recht störenden Schwankungen des Dampfdrucks bei plötzlichen Änderungen der Entnahme zu vermeiden; das Manometer zeigt nämlich solche Änderungen viel zu spät an.

Wo es sich nur darum handelt, den gesamten Dampfverbrauch einer Anlage kennenzulernen, genügt es auch, einen registrierenden Wassermesser in die Speisedruckleitung der Kesselanlage einzubauen. Bestimmt man gleichzeitig durch fortlaufende Kohlenwägung den Brennstoffverbrauch, so kann man jederzeit die Dampfkosten berechnen und bekommt damit ein Bild von der Wirtschaftlichkeit des Kesselbetriebes. Allerdings gibt das Verhältnis des insgesamt erzeugten Dampfes zu der in demselben Zeitraum verbrauchten Brennstoffmenge, die sog. Verdampfungsziffer, nur ein ganz summarisches Bild. Wo auf die dauernde Erzielung möglichst hoher Wirtschaftlichkeit Wert gelegt wird, empfiehlt sich eine ständige Überwachung des Feuerungsbetriebes. Am einfachsten und zuverlässigsten und zugleich am billigsten erreicht man dies durch fortlaufende Messung der im Kesselbetrieb auftretenden Verluste. Und zwar genügt hierbei die Bestimmung des Schornsteinverlustes, d. i. die Summe der Verluste durch freie und gebundene Wärme der Kesselabgase. Denn der Schornsteinverlust, der den Hauptverlust im Kesselbetrieb darstellt, ist sehr stark veränderlich, je nach der mehr oder weniger guten Feuerbedienung, wogegen die übrigen Verluste nicht oder nur verhältnismäßig wenig schwanken. Die Größe des Schornsteinverlustes bildet einen Maßstab für die Leistung des Heizers, da dieser Verlust bei einer gegebenen Anlage in erster Linie von der Tüchtigkeit und dem Pflichtbewußtsein des Heizers abhängt, wogegen der Heizer auf die anderen im Kesselbetrieb auftretenden Verluste so gut wie keinen Einfluß hat. Die ständige Kontrolle des Schornsteinverlustes, die sich mit einfachen Mitteln durchführen läßt, ist deshalb aufs wärmste zu empfehlen.

Literatur: FRIEDR. BARTH, Dampfkessel. Göschen, Berlin, Leipzig. — FRIEDR. BARTH, Wahl, Projektierung und Betrieb von Kraftanlagen. Springer, Berlin. — R. SPALCKHAVER und FR. SCHNEIDERS, Die Dampfkessel nebst ihren Zubehörteilen und Hilfseinrichtungen. Springer, Berlin. — F. TETZNER, Die Dampfkessel. Springer, Berlin. — FRIEDR. MÜNZINGER, Amerikanische und deutsche Großdampfkessel. Springer, Berlin. — FRIEDR. MÜNZINGER, Höchstdruckdampf. Springer, Berlin. *Friedr. Barth.*

Dampffässer oder Dampftöpfe sind im Sinne der polizeilichen Vorschriften Gefäße, welche von anderen Apparaten her gespannten Dampf oder Gase oder durch Erhitzung oder durch chemische Vorgänge im Beschickungsraum oder in den ihn umgebenden Hohlräumen einen den Atmosphärendruck übersteigenden Innendruck erhalten.

Nicht dazu gerechnet werden Dampfkessel, Dampfüberhitzer, Trockenzylinder, Heizkörper und Gefäße unterhalb 50 *l*, falls das Produkt aus Literinhalt und Atmosphärenüberdruck 300 nicht überschreitet.

Die Dampffässer müssen entsprechend den allgemeinen Regeln der Technik ausgeführt sein, außerdem aber bei der Polizei angemeldet und vor der Inbetriebnahme sowie in bestimmten Zeiträumen durch Wasserdruck und Innenbesichtigung seitens Sachverständiger geprüft werden, u. zw. in Zeiträumen von 4 Monaten bis 8 Jahren, entsprechend dem Überdruck und dem chemischen Angriff, auch nach größeren Reparaturen. Die Autoklaven (von 15 *Atm.* Überdruck an) müssen z. B. nach je 60 Chargen untersucht werden. Die Prüfung hat mit doppeltem Überdruck zu erfolgen.

Jedes Dampffaß muß mit Manometer, ev. statt dessen mit Thermometer versehen sein, außerdem Sicherheitsventil und Abblasvorrichtung besitzen. Sind mehrere Dampffässer mit einem Druckerzeuger verbunden, so kann dieser allein das Manometer enthalten. Dampffässer von über 800 *mm* lichter Weite müssen Einsteigöffnungen zur Innenbesichtigung haben. Das Material darf nur dann Holz oder Gußeisen sein, wenn dies aus chemischen Rücksichten nicht zu vermeiden ist. Die Verschlußschrauben müssen gegen Abrutschen gesichert sein, sie dürfen mit Aufsteckschlüsseln nicht angezogen werden und auch sonst nur vollkommen gleichmäßig. Solange Druck im Dampffaß herrscht, ist das Anziehen oder Öffnen verboten. Jedes Dampffaß muß Firmenschild des Herstellers mit Angabe der Fabriknummer, Jahreszahl und des höchsten Betriebsdruckes tragen.

Dampffässer finden z. B. Verwendung als Windkessel für Druckluft, zum Aufspeichern und Transport von Gasen, zur Aufnahme von überhitztem Wasser (RUTHSscher Wärmespeicher), zur Ausführung von chemischen Reaktionen bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur, s. auch Druckgefäße.

Literatur: G. HÖNNICKE, Handbuch zum Dampffaß- und Apparatebau. 1924, mit Nachtrag 1927. Jul. Springer. – Besondere Unfallverhütungsvorschriften für den Betrieb von Dampffässern und sonstigen Gefäßen und Apparaten unter Druck, beschlossen von der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie am 27. Juni 1911 mit Nachträgen vom 1. Januar 1912 und 1. Oktober 1914. – Vorschriften, betreffend Einrichtung und Betrieb von Dampffässern, Trocken- und Schlichtzylindern. Hammerschmidt 1913. – OEHLSCHLÄGER, Dampfspeicher. Die chemische Fabrik. 1928, S. 115. *Rabe.*

Dampfmesser sind Apparate zur Ermittlung des Dampfverbrauches während eines bestimmten Zeitraumes, entweder an Hand der jeweiligen Durchgangsmenge oder auf Grund des tatsächlichen Verbrauches. Im ersten Falle werden die Apparate Dampfmesser, im zweiten Falle Dampfzähler genannt. Letztere entsprechen also den Gas- und Wassermessern, auch Gas- und Wasseruhren genannt, erstere den Momentmessern, die aber für die Dampfmessung eine Ergänzung erfahren haben, derart, daß sie auch die hindurchgegangene Gesamtmenge zur Anzeige bringen. Der direkte Weg der Dampfmessung besteht darin, den durch die Leitung hindurchströmenden Dampf zu kondensieren und das so entstehende flüssige Wasser zu messen, der indirekte darin, den Dampf nach Art der Gase durch eine besondere Drosselung hindurchzutreiben und die hierdurch entstehende Druckdifferenz als Maß für den Dampfstrom zu verwenden.

Die direkte Messung des Dampfes vermittels des bei der Kondensation gewonnenen Wassers ist bei nicht zu großen Mengen in einfacher Weise durchführbar. Das Wasser wird in einem besonderen Behälter gesammelt, der eine regelmäßige, leicht auszumessende Gestalt besitzt. Die Messung kann nur periodisch vorgenommen werden, die Dampfleitung muß entsprechende Umschaltung besitzen. Für die kontinuierliche Messung begnügt man sich mit der Auffangung und Messung eines Teilstromes, der mit einem entsprechenden Faktor vervielfältigt wird. So entnimmt HOFFMANN (*D. R. P.* 428 556) einen Teilstrom der Vorderseite eines Staurandes und führt ihn nach Kühlung einer Gasmessertrommel zu, die oben mit Öl gefüllt wird, das ständig im Meßapparat verbleibt und als Abschluß gegen den Austritt dient. Die Trommel wird beim Durchdringen der Ölschicht durch das Wasser gedreht, das Wasser selbst fließt weiter zur Hinterseite des Staurandes und geht wieder in die Dampfleitung über. Natürlich steht der Meßapparat unter dem Dampfdruck. Kennt man das Verhältnis des Teilstroms zum Hauptstrom, so kann man die in einem bestimmten Zeitabschnitt hindurchgegangene Menge direkt ablesen. Die ASKANIAWERKE A.-G., BAMBERGWERK benutzen zur Stromteilung eine dünne, von den beiden Seiten einer Stauscheibe beeinflußte Membran, welche einen aliquoten Teil des Dampfes zur Kondensation und das kondensierte Wasser zur fortlaufenden Messung bringt. Diese Stromteilung ist unabhängig von dem Druck, der Menge, der Temperatur und der Gleichmäßigkeit des Dampfstromes und kann für alle Leitungen in den gleichen Abmessungen hergestellt werden, natürlich abgesehen von der Stauscheibe (*D. R. P.* 386 838, 405 837, 429 888, 431 391). Das Verhältnis des Teilstroms zum Hauptstrom kann beliebig, z. B. 1 : 10 000 oder 1 : 100 000, sein, je nach dem Verhältnis der Stauscheibenöffnung der Hauptleitung zur Stauscheibenöffnung der Nebenleitung. Die Abweichungen der Angaben des Askania-Dampfmessers von den durch Wägung bestimmten Dampfmengen betragen im Mittel 1–2%.

Die indirekte Dampfmessung verwendet eine Drosselung zur Erzeugung einer Druckdifferenz, die bestimmten physikalischen Gesetzen gehorcht und daher aus ihrer Veränderung einen Schluß auf die jeweilige Dampfmenge ziehen läßt. Andererseits läßt sich die Druckdifferenz aber auch ständig gleich groß halten und die Drosselung entsprechend der Dampfmenge abändern. Man unterscheidet danach 2 Hauptgruppen von Drosselungs-Dampfmessern: 1. solche mit gleichbleibender Drosselung und veränderlicher Druckdifferenz, 2. solche mit veränderlicher Drosselung und gleichbleibender Druckdifferenz.

Die erste Hauptgruppe, gekennzeichnet durch gleichbleibende Drosselung mit veränderlicher Druckdifferenz, bedingt also eine nur für die Messung

angebrachte Drosselung, die bereits bei geringen Dampfmengen eine gut ablesbare Druckdifferenz erzeugen muß, aber auch für große Dampfmengen nicht so groß sein darf, daß hierdurch der wirtschaftliche Effekt beeinträchtigt wird. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die Druckdifferenz mit dem Quadrat der Dampfmenge zunimmt, so daß also eine Drosselung, die z. B. bei 100 *kg* Dampf eine Differenz von 20 *mm* Quecksilbersäule erzeugt, bei 500 *kg* Dampf bereits 20 × 25 = 500 *mm* Quecksilbersäule, d. h. 0,66 *Atm.* Druckdifferenz hervorbringen würde. Da ein so großer Spannungsabfall der Dampfleitung allein für Meßzwecke nicht mehr rationell ist, erhöht man die Druckdifferenz durch besondere Hilfsmittel, welche den gesamten Druckabfall der Dampfleitung nur wenig beeinträchtigen.

Die einfachste Art der Drosselung ist eine Scheibe mit runder Durchtrittsöffnung, die wie eine Flanschdichtung zwischen 2 Rohrstücken eingeschaltet wird. Die Rohrleitung muß vor und hinter der Flanschscheibe möglichst gerade geführt werden, um Wirbelungen zu verhindern. Möglichst nahe den beiden Seiten der Öffnung der Flanschscheibe werden Leitungen zu dem Druckdifferenzmesser abgeführt, meist sogar innerhalb der Flanschscheibe, der einfacheren Montage wegen. Die Flanschscheibe wird gewöhnlich an der Ein- und Austrittsseite abgerundet (GEHRE, *D. R. P.* 94452); bisweilen ist aber nur die vordere Seite abgerundet, so daß die Öffnung düsenartig wirkt (LUNDGREEN, *D. R. P.* 222 165), oder zur hinteren Seite zu im Winkel von 45° abgeschrägt. Eine besondere Anstauung vor der Öffnung und besondere Ansaugung nach der Öffnung sucht *D. R. P.* 224 212 (SIEMENS-SCHUCKERT-WERKE) durch Ausbuchtung der Flanschscheibe und scharfe Kanten längs des Stromes nach beiden Seiten hin zu erzielen. VENTURI benutzt als Drosselung eine sich allmählich in der Stromrichtung erweiternde Düse und hebt hierdurch den Druckabfall fast ganz wieder auf (s. z. B. BENDEMANN, *D. R. P.* 190 825). Nach *D. R. P.* 234 759 (ECKARDT) wird die Druckdifferenz durch eingebaute Rinnen und Unterbrechungen in der Mitte gesteigert, wodurch die Einzeldrucke bzw. Unterdrucke addiert und somit gesteigert werden sollen. Besonders gut dürfte diese Wirkung in Leitungsknieen hervortreten, weil dort bereits eine natürliche Anstauung in der Stromrichtung gegeben ist. Aus dem gleichen Grunde benutzt TROPITZSCH (*D. R. P.* 453 675) den Druckunterschied zwischen der Hauptleitung und einer abgezweigten Nebenleitung als Maß für die Durchgangsmenge, wodurch also besondere Düsen mit Druckgefälle unnötig werden. Man kann annehmen, daß eine Lochscheibe etwa 40—50% Druckverlust in der Dampfleitung verursacht, gegenüber etwa 15% bei dem VENTURI-Rohr; doch hängt der Druckverlust in erster Reihe vom Verhältnis des Lochdurchmessers zum Leitungsdurchmesser ab. Außerdem ist zu bedenken, daß in einer gewissen Entfernung von der Einschnürung der Dampfstrom wieder den vollen Querschnitt einnimmt und daher einen großen Teil des Druckverlustes wettmacht. Der Kampf zwischen Lochscheibe und VENTURI-Rohr ist noch nicht entschieden, zumal die Montage des letzteren sich bedeutend vereinfacht hat.

Die durch die Drosselung entstehende Druckdifferenz wird am einfachsten an einer Quecksilbersäule abgelesen, die sich in einem U-Rohr befindet. Die Ablesung kann auf den einen Schenkel beschränkt werden, falls der andere einen verhältnismäßig großen Durchmesser aufweist. Für genaue Messungen ist das Verhältnis der Oberflächen beider Manometerschenkel natürlich zu berücksichtigen. Trotzdem würde noch ein beträchtlicher Fehler in der Ablesung entstehen infolge der Kondensation von Dampf in den Verbindungsleitungen. Man hat daher Wassersäcke mit Überläufen (GEHRE, *D. R. P.* 155 068, 162 473) in diese Leitungen eingeschaltet; sicherer im Betriebe sind aber horizontale capillare Flüssigkeitsräume nach *D. R. P.* 163 675, 222 896 (GEHRE), welche selbst bei größerer Verschiebung der Quecksilbersäule das Wasserniveau nicht verändern. Das oberhalb des Quecksilbers befindliche Wasser muß bei der Druckdifferenzmessung berücksichtigt werden.

An Stelle der Verschiebung der Quecksilbersäule werden auch feste Körper zur Kenntlichmachung der Druckdifferenz verwertet, so belastete Kolben in den *D. R. P.* 94452, 102 203 (GEHRE), Membranen in den *D. R. P.* 222 165 (LUNDGREEN), 190 825 (BENDEMANN, ASKANIAWERKE, BOPP & REUTHER), mit Düse verbundene Membranräume (SCHURZ, *D. R. P.* 457 373), Tauchglocken (*D. R. P.* 423 006), verstellbare Klappen im *D. R. P.* 224 212 (SIEMENS-SCHUCKERT-WERKE), sich abhebende Ventildeckel in den *D. R. P.* 242 628 und 251 137 (STEINLE & HARTUNG). Hierbei bildet die Ortsveränderung bzw. Durchbiegung das Maß für die Druckdifferenz. Auch dient die Druckdifferenz zur Erzeugung eines Umleitungsstromes, welcher entsprechend seiner Stärke einen belasteten Körper verschiebt (GEHRE, *D. R. P.* 243 189) oder ein Flügelrad bewegt (LINDENHEIM, *D. R. P.* 89106; GEHRE, *D. R. P.* 221 083).

Die zweite Hauptgruppe der Drosselungsdampfmesser, beruhend auf veränderlicher Drosselung bei gleichbleibender Druckdifferenz, wird durch „Schwimmkörper“ gekennzeichnet, welche durch den Dampfstrom getragen werden; sie bewegen sich in einem sich konisch erweiternden Rohr und ergeben je nach ihrer Stellung engere oder weitere Durchgangsöffnungen (*Bayer, D. R. P.* 149 295). Der gleiche Effekt wird durch ein zylindrisches Rohr mit Schlitzen oder Löchern

erreicht, welches von einem Abströmungsrohr umgeben ist (KIEFER und HONOLD, *D. R. P.* 136 111; CHEM. FABR. RHENANIA, *D. R. P.* 226 641 und 248 899; LIESE, *D. R. P.* 243 214). Die Größe der Druckdifferenz ergibt sich aus dem Gewicht des Schwimmkörpers und seinem Durchmesser. Da diese beiden Faktoren sich während der Messung nicht verändern, erhält man stets gleiche Druckdifferenz.

Natürlich kann das Gewicht des Schwimmkörpers durch ein besonderes Gewicht belastet oder entlastet werden. Durch die Entlastung (s. *Bayer, D. R. P.* 149 295; CHEM. FABR. RHENANIA, *D. R. P.* 226 641; LÖFFLER, *D. R. P.* 433 295) wird der Vorteil erreicht, daß die Druckdifferenz zum Messen auf ein sehr geringes Maß herabsinkt. Ein gleicher Effekt wird durch ein doppelsitziges Ventil von HAAS (*D. R. P.* 326 665) erreicht, dessen Durchtrittsöffnungen selbst bei größeren Dampfdrucken nur geringen Widerstand erzeugen. Dagegen ändert sich die Druckdifferenz je nach der Stellung des Schwimmkörpers, wenn er mit einer Feder belastet (POPOFF, *D. R. P.* 184 613; BOSSELMANN, *D. R. P.* 341 786) oder einseitig aufgehängt ist (GUTERMUTH, *D. R. P.* 253 248; GALLE, *D. R. P.* 242 877), oder wenn der Schwimmkörper die Gestalt eines Konus erhält, der eine kreisförmige Öffnung, entsprechend seinem Abstande, mehr oder weniger verschließt (CLAASSEN, *D. R. P.* 240 208; HARTUNG, *D. R. P.* 241 935; SEIFERT, *D. R. P.* 246 395; CLAASSEN, *D. R. P.* 261 936).

Man nennt diese Dampfmesser Ventildampfmesser.

Da die zuletzt beschriebenen Apparate nicht mehr die gleiche Druckdifferenz ergeben, wohl aber eine veränderliche Drosselung, so mögen sie als Untergruppe der zweiten Hauptgruppe bezeichnet werden. Sie bilden in gewissem Sinne einen Übergang zur ersten Hauptgruppe. Hier mag auch noch der „Hahnmesser" nach RABE (*D. R. P.* 111 019) erwähnt werden, welcher eine für jede Druckdifferenz einstellbare Drosselung hervorzubringen gestattet.

Bei der Dampfmessung ist das *spez. Gew.* des Dampfes bzw. sein Druck und seine Temperatur zu berücksichtigen. Bei gesättigtem Dampf nimmt das *spez. Gew.* mit dem Dampfdruck nach einer bestimmten Formel zu, kann also aus ihm berechnet werden. Kondenswasser muß vor Eintritt in den Dampfmesser entfernt, Dampfüberhitzung besonders in Rechnung gezogen werden. Der Dampfmesser ist daher gewöhnlich mit einem Manometer verbunden (*Bayer, D. R. P.* 149 295), oder die beiden Einzeldrucke vor und nach der Drosselung werden durch besondere Manometer ermittelt (ECKARDT); die Berechnung selbst erfolgt nach einfachen Formeln oder Tabellen.

Eine wesentliche Vereinfachung bedeutet der Einbau besonderer Kompensatoren in die Anzeigevorrichtungen für den in jedem Augenblick herrschenden Dampfdruck. Bei den Dampfmessern der ersten Hauptgruppe wird der auf einen belasteten Kolben wirkende Dampfdruck zur Bewegung eines Kurvenhebels benutzt, der die Anzeigevorrichtung auf das Dampfgewicht einstellt (GEHRE), oder man verwendet Kurvenflächen, auf denen sich der Anzeigehebel abrollt (KIEFER und HONOLD, *D. R. P.* 162 674), oder Winkelstücke (STEINLE & HARTUNG, *D. R. P.* 271 279). Einfacher liegen die Verhältnisse bei den Dampfmessern der zweiten Hauptgruppe, falls der „Schwimmkörper" sich in einem zylindrischen Rohre mit parallelen Schlitzen bewegt. Während durch die Bewegung in axialer Richtung die Länge der Schlitze verändert wird, läßt sich durch gleichzeitige axiale Drehung auch die Breite entsprechend dem Dampfgewicht beeinflussen, am einfachsten durch einen unter dem Dampfdruck stehenden belasteten Kolben, welcher mittels Führungsnut eine axiale Drehung hervorbringt. Im *D. R. P.* 226 641 (CHEM. FABR. RHENANIA) wird der „Schwimmkörper", der ebenfalls Schlitze trägt, verdreht, in den *D. R. P.* 136 111 (KIEFER und HONOLD) und 248 899 (CHEM. FABR. RHENANIA) ein äußerer Kulissenschlitzschieber. Ein ähnlicher Effekt wird nach *D. R. P.* 251 137 (STEINLE & HARTUNG) erreicht durch Beeinflussung des Gewichts der Drosselklappe mittels eines durch den Dampfdruck belasteten Kolbens oder durch eine Bourdonfeder, die auf den Zeiger einwirkt (CLAASSEN, *D. R. P.* 412 369).

Die Ablesung der Anzeigevorrichtungen kann am einfachsten durch Glasröhren erfolgen. In jedem Fall müssen diese aber, da es sich um Dampf von höherer Temperatur und höherem Druck handelt, gegen die Einwirkung der Hitze, besonders aber gegen plötzlichen Temperaturwechsel, geschützt werden.

Auch hier muß wieder zwischen den beiden Hauptgruppen der Drosselungsdampfmesser unterschieden werden. Bei der ersten Hauptgruppe, wo nur die Druckdifferenz zur Anzeige gelangt, wird z. B. unbedenklich für den BÖHME-Dampfmesser, Typ E, ein Glasrohr zur Beobachtung der Quecksilbersäule verwendet, weil es durch Überschichtung mit kaltem Wasser geschützt bleibt. Bei dem Typ B der BÖHME-Dampfmesser wird die Höhe der Quecksilbersäule mittels eines Eisenschwimmers durch eine Gummihülse nach außen übertragen und wirkt dort auf ein Zeigerwerk. G. A. SCHULTZE benutzt beim *D. R. P.* 210 118 (*BASF*) elektromagnetische Übertragung der Ortsstellung der auf der Quecksilbersäule schwimmenden Eisenscheibe. *D. R. P.* 193 151 (GEHRE) und 210 118 (*BASF*) schließen die Quecksilbersäule in eine Waage ein und beobachten ihren Ausschlag. ECKARDT verwendet eine dem Differenzdruck ausgesetzte, abdichtende Metallmembran, deren Durchbiegung durch ein biegsames Rohr mit besonders großer Elastizität in axialer Richtung auf den Zeiger übertragen wird. Die Dampfmesser der zweiten Hauptgruppe können die Stellung des „Schwimmkörpers" durch Glas, welches in ähnlicher Weise wie bei den Kesselwasserstandsrohren geschützt ist, nach außen kundgeben (RABE, Deutsch. Reichsges.-Musterschutz 393 675, 509 522, 522 158), oder mittels Stopf-

büchsen (*Bayer, D. R. P.* 149 295; CHEM. FABR. RHENANIA, *D. R. P.* 226 641) oder zylindrischer Abdichtungen (POPOFF, *D. R. P.* 184 613; CLAASSEN, *D. R. P.* 240 208, 261 936; SEIFERT, *D. R. P.* 246 395; GALLE, *D. R. P.* 242 877; GUTERMUTH, *D. R. P.* 253 248). Natürlich darf keine wesentliche Reibung hiermit verknüpft sein.

Für die meisten Zwecke genügt es nicht, die in jedem Augenblick durch die Leitung hindurchströmende Dampfmenge abzulesen, sondern liegt das Bedürfnis vor, diese Mengen auch aufzuzeichnen. Hierzu dienen die bekannten Registriervorrichtungen, wie sie für Thermometer, Barometer, Manometer u. s. w. gebräuchlich sind. Doch liegt ein wesentlicher Unterschied insofern vor, als die Angaben des Dampfmessers zugleich eine Grundlage für die Dampfmenge in einer gewissen Zeitdauer ergeben sollen.

Hierzu ist nämlich notwendig, daß die einzelnen Teile der Ordinaten genau gleichen Dampfmengen entsprechen, damit durch Planimetrieren die Aufzeichnungsfläche ausgemessen werden kann. Dies setzt aber voraus, daß die Anzeigevorrichtungen der Dampfmesser einen genau der Dampfmenge entsprechenden Ausschlag besitzen. Dieser Anforderung wird in folgender Weise entsprochen. Bei der ersten Hauptgruppe, wo der Ausschlag oder, was hier das gleiche ist, die Druckdifferenz mit dem Quadrat der Durchgangsmenge wächst, muß eine Korrektur des Ausschlages in der Weise vorgenommen werden, daß seine Wurzel zur Anzeige gelangt. SIEMENS & HALSKE und BÖHME gestalten daher die Wandungen des das Quecksilber enthaltenden U-Rohres parabolisch, wodurch die tatsächliche Bewegung des Schwimmers im linearen Verhältnis zum Dampfdurchgang erfolgt. G. A. SCHULTZE und BÖHME (*D. R. P.* 446 212) bedienen sich ferner zur Übertragung auf die Schreibvorrichtung Quadratwurzel- oder sonstiger Korrektionskurven; auch das *D. R. P.* 271 279 (STEINLE & HARTUNG) benutzt eine Zwischenschaltung hierfür. Dagegen erzielt das *D. R. P.* 193 151 (GEHRE) einen direkt verwertbaren Ausschlag, indem es die Quecksilbersäule auf einer Waage in einem Gefäß mit breiter Grundfläche unterbringt, dessen oberer Teil dem Drehpunkt näher liegt. Hierdurch wird nach dem bekannten Hebelgesetz der Ausschlag umso kleiner, je mehr das Übergewicht zunimmt, und es läßt sich mittels Rechnung oder empirisch eine Ausführung herstellen, bei der die im Quadrat erfolgende Niveauhöhenzunahme des Quecksilbers der einfachen Zunahme des Gewichtes entspricht.

Bei der zweiten Hauptgruppe entstehen keine Schwierigkeiten, falls der freie Durchgangsquerschnitt gleichmäßig mit der Bewegung des „Schwimmkörpers" zunimmt. Natürlich müssen auch die Reibungsverhältnisse der meist schmalen Durchgangsflächen berücksichtigt werden. Umständlicher lassen sich bei der Untergruppe gleiche Zunahmen erreichen. Man behilft sich hier wieder mit Einschaltung von Kurvenflächen, ähnlich wie bei der ersten Hauptgruppe (KIEFER und HONOLD, *D. R. P.* 162 674), da ja auch hier die Druckdifferenz nicht konstant bleibt. Die Ablesung wird ferner durch Schwankungen und Stöße beeinträchtigt, die teils von Pendelungen und Vibrationen der beweglichen Massen der Dampfmesser herrühren, teils durch Ungleichmäßigkeit der Strömung verursacht werden. Hierdurch tritt leicht eine Überbeanspruchung der Apparatur ein, die zum Bruch, zum Verlust von Quecksilber oder sonstiger Sperrflüssigkeit führt, in jedem Falle aber an Stelle einer genauen Ablesung ein mehr oder weniger starkes Schwanken ergibt und bei der Aufzeichnung eine breite Linie. Hilfsmittel dagegen sind Flüssigkeitshemmungen durch capillare Kanäle, Widerstände in den Dampfdruckübertragungsleitungen, Stopfbüchsenführungen der beweglichen Teile, soweit dadurch keine Beeinträchtigung der Empfindlichkeit eintritt, Absperrung bei plötzlichen Stößen, Zwischengefäße, Federung beweglicher Teile, wie Zeiger, Meßscheiben, Hebel u. s. w. *BASF* (*D. R. P.* 421 900, 422 406) und ASKANIAWERKE (*D. R. P.* 395 533) suchen dieser Schwierigkeit Herr zu werden durch eine Umleitung, die Dämpfungsräume mit vor- und hintergeschalteten Drosselscheiben enthält. Immerhin ist es ratsam, den Dampfmesser möglichst entfernt von Kolbendampfmaschinen, Fördermaschinen od. dgl. einzuschalten, damit die Stöße nach Tunlichkeit abgeschwächt werden.

Wie bereits angegeben, müssen die Kurven des Registrierapparats durch Planimetrieren in Gewichtsmengen umgerechnet werden. Natürlich hängt von der Genauigkeit dieses Vorganges die Zuverlässigkeit des Dampfmessers ab, und der Fehler kann sich verdoppeln, wenn für eine Messung gleichzeitig mehrere Kurven planimetriert werden müssen, wie bei *Bayer* (*D. R. P.* 149 295), wo die Druck- und die Dampfgeschwindigkeitskurve gleichzeitig abgelesen werden müssen. Es sind daher Planimetrierapparate konstruiert worden, welche durch einfaches Umfahren der Kurvenflächen deren Inhalt bzw. die mittlere Höhe zu ermitteln gestatten. Einfacher sind rein mechanische Zählapparate, entweder in Verbindung mit den Registrierapparaten oder für sich allein. Sie bestehen in den *D. R. P.* 246 395 (SEIFERT), 261 936 (CLAASSEN), 278 202 (MEYER), 363 736 (CLAASSEN), 444 822 (GERMER) aus mittels Uhrwerks gedrehten Scheiben oder Kegeln, auf denen sich ein Rädchen mittels Friktion abrollt, u. zw. umso schneller, je weiter es vom Zentrum entfernt ist, während es im Zentrum stillsteht. Da nun das Rädchen mit dem Ausschlag des Dampfmessers verbunden ist, leuchtet ein, daß seine Umdrehungszahl ein Maß für die in einem bestimmten Zeitraum hindurchgegangene Dampfmenge bildet. Man kann daher die jeweilig verbrauchte Dampfmenge an einem Zifferblatt ständig ablesen. Zur Erhöhung der Friktion belegt GERMER die Drehscheibe mit Linoleum und stattet das Reibrädchen mit scharfer Drahtwickelung aus, die sich gut eindrückt, abgesehen vom Zentrum, wo es selbsttätig von der Unterlage abgehoben wird. Die Nichtregistrierung in der Nähe des Zentrums führt CLAASSEN durch einen sich nicht mitdrehenden Stab herbei.

Nach einem anderen Prinzip verfahren die *D. R. P.* 210 118 und 212 625 (*BASF*); sie verwenden nämlich Meßapparate der ersten Hauptgruppe zur Erzeugung einer Druckdifferenz, die sie auf eine mit Quecksilber gefüllte Rohrwaage übertragen. Der hierbei entstehende Ausschlag wird zum Einstellen des Überlaufniveaus eines Wasserstrahls benutzt, und da die Überlaufmenge dieses Strahles den gleichen Gesetzen gehorcht wie die Druckdifferenz des Dampfmeßapparates, entspricht der

jeweiligen Dampfmenge der besonders aufgefangene Wasserstrahl, und seine Meßvorrichtung kann ohne weiteres für die durch die Leitung strömende Dampfmenge geeicht werden. Im *D. R. P.* 236 563 (*BASF*) ist das gleiche Prinzip auf ein Hilfsmeßgas übertragen. Bereits das *D. R. P.* 190 825 (BENDEMANN) sieht die Beeinflussung eines Wasserstrahls durch die Druckdifferenz vor und empfiehlt verschiedene Ausführungsformen mit Querschnittsdrosselungen des Strahles hierfür; doch können hierdurch Reibungs- und sonstige Fehler entstehen.

Ziemlich naheliegend war es, mit Hilfe von elektrischen Widerständen, wie sie bei der Fernübertragung von Zeigerwerken der Manometer, Thermometer u. s. w. angewendet werden, auch die Angaben der Dampfmesser kenntlich zu machen und mit Registrierapparaten festzulegen. Die elektrische Registrierung hat den großen Vorteil, daß die beweglichen Teile der Dampfmesser nicht durch Stopfbüchsen od. dgl. nach außen hindurchgeführt zu werden brauchen und somit an Empfindlichkeit und Genauigkeit nichts einbüßen.

D. R. P. 241 935 (HARTUNG) benutzt als Widerstände zur Kenntlichmachung der Stellung des „Schwimmkörpers" nach unten sich verjüngende Metallspitzen, die in Quecksilber eintauchen und einen umso größeren Leitungswiderstand an der Eintauchstelle ergeben, je mehr sie herausragen. *D. R. P.* 222 165 (LUNDGREEN) mißt die Durchbiegung von Membranen, welche als veränderliche Druckdifferenz bei einer gleichbleibenden Drosselung entsteht, mittels elektrischer Widerstände nach Art der Manometerübertragung. *M. L. B.* (*D. R. P.* 394 879) versehen die Schwimmerstange mit einem Eisenklotz, der sich innerhalb einer elektrischen Drosselspule bewegt und daher ohne Verwendung von Stopfbüchse die Stellung nach außen kenntlich macht. Dagegen bringt BÖHME die elektrische Übertragung der Zeigerstellung außerhalb des Dampfmessers unmittelbar am Zeiger an, der über Kontakten mit minimalem Druck schleift und in einen gegebenen Stromkreis mehr oder weniger Widerstand einschaltet.

Es sind auch verschiedene Vorschläge gemacht worden, die Meßangaben auf elektrischem Wege zu addieren, also gewissermaßen die Registrierkurven ständig zu planimetrieren; die Durchführung in praktischer Weise ist aber erst NITZSCHMANN (*Ztschr. angew. Chem.* **1914**, 520) gelungen, welcher Zähler für Dampfmesser beliebiger Konstruktion, darunter auch die später beschriebenen, konstruiert hat. NITZSCHMANN geht davon aus, daß die Zählertätigkeit eine Funktion der unveränderlichen elektrischen Stromstärke und der zwischen einer bestimmten Stellung und dem Nullpunkt herrschenden Spannungsdifferenz ist, und gestaltet den elektrischen Widerstand proportional der Dampfmenge in 1 *kg* oder auf Grund einer beliebigen Basis, z. B. des Kohlenverbrauchs. Hierbei lassen sich Ungleichheiten der Anzeige sowie die Abänderungen der Meßresultate durch wechselnden Druck u. s. w. mit Leichtigkeit automatisch berücksichtigen, viel genauer als durch die kompliziertesten Hebelübersetzungen der rein mechanischen Apparate. Der elektrische Zählapparat von NITZSCHMANN, dessen Patente vom *Öst. Verein* ausgenutzt werden, ist daher von hoher, beliebig einstellbarer Empfindlichkeit und Genauigkeit und dabei von größter Einfachheit nnd Verläßlichkeit. Das gleiche Zählerprinzip kann übrigens auch bei der Messung von Flüssigkeiten in Reservoiren bzw. Gasen in Gasometern u. s. w. angewendet werden.

Auf einem anderen Wege sucht *D. R. P.* 224 819 (THOMAS) die Dampfmenge elektrisch zu bestimmen, nämlich ohne jegliche Drosselung, allein durch Zuführung einer genau bestimmbaren elektrischen Wärmemenge und Ermittlung der hierdurch hervorgebrachten Temperaturerhöhung des Dampfes. Umgekehrt kann auch die für eine bestimmte Temperaturzunahme erforderliche elektrisch erzeugte Wärmemenge gemessen werden. Da die durch den elektrischen Strom gebildete Wärmemenge bekannt ist, läßt sich ein genauer Schluß auf die Dampfmenge ziehen. Die Meßresultate sind gut, doch muß nach *D. R. P.* 278 201 (PINTSCH) die Spannung des elektrischen Stromes genauestens innegehalten werden, weil sonst die Wärmezufuhr nicht konstant bleibt. Es empfiehlt sich daher, automatische Spannungsregler zu verwenden. Nach diesem und ähnlichem Prinzip werden heute die meisten Dampfmesser mit elektrischer Zählung und Fernübertragung ausgestattet, so daß die Ablesung so einfach ist wie bei einem gewöhnlichen Elektrizitätszähler. Fernübertragung wird an vielen Stellen zur genauen Betriebskontrolle im technischen Büro gewünscht, während die einfache Ablesung ev. mit Aufzeichnung an der Fabrikstelle ausreichend ist.

Vom chemischen Standpunkt aus interessiert die Methode des *D. R. P.* 131 461 (BRENDEL), wonach die Dampfmenge durch Zuführung von Ammoniaklösung zum Dampfstrom und Kondensieren eines Teilstromes bestimmt wird. Es ist einleuchtend, daß der gefundene Ammoniakgehalt des Kondenswassers umso größer ist, je geringer die Dampfmenge, und umgekehrt.

Alle sonst zu berücksichtigenden Fehlerquellen, wie sie durch Übersättigung, Überhitzung, Änderung des Dampfdruckes u. s. w. entstehen, sind hier ausgeschaltet. Doch hat sich das Verfahren, soweit bekanntgeworden, nicht allgemeiner einführen können, vermutlich weil die gleichmäßige Zuführung der Ammoniaklösung zum Dampf mit großen Schwierigkeiten verknüpft ist. Die Genauigkeit dürfte daher den allgemeinen Ansprüchen nicht genügt haben.

Der Meßfehler beträgt bei den meisten Apparaten $\pm 2-3\%$, dürfte aber bei einigen bis $\pm 5\%$ steigen. Er rührt, abgesehen von den Reibungsteilen, besonders von der Beschaffenheit des Dampfes her. Bei wasserhaltigem Dampf erhält man zu geringe, bei überhitztem Dampf zu hohe Zahlen. Man scheidet daher das

Kondensatwasser vor dem Dampfmesser ab und bringt für überhitzten Dampf Korrekturen nach Formeln oder Tabellen an.

Im folgenden sollen

die hauptsächlichsten Ausführungen der Dampfmesser

näher beschrieben werden, welche Eingang in die Technik gefunden haben, u. zw. nach Gruppen getrennt, wie oben angegeben. Die direkte Dampfmessung wird benutzt vom ASKANIA-Dampfmesser, Abb. 151.

Zwei Stutzen *4* und *5* führen vor und hinter dem Staurand *3* der Dampfleitung *1* zum Raum oberhalb und unterhalb einer masselosen Membran *6* und biegen sie entsprechend der Druckdifferenz soweit durch, daß das Nadelventil *9* einen Teilstrom des Dampfes in den Abzweig *13* abführt, der dort zur Kondensation gelangt, nachdem er die durch die Saugwirkung der Durchtrittsöffnung in der Bohrung *14* aufgenommene geringe Luftmenge abgeschieden hat. Der aus dem Stutzen *4* der Membran zuströmende Dampf geht über den Staurand *10*, der in einem bestimmten Verhältnis zum Staurand *3* steht, z. B. 1:10000. Somit entspricht auch das Dampfgewicht des Teilstroms $^1/_{10000}$ des Hauptstroms. Das Kondensatwasser wird mittels eines kleinen Präzisionswassermessers gemessen und gezählt. Da seine Maximalmenge 750 $g/^h$ beträgt, kann von einem tatsächlichen Verlust nicht gesprochen werden. Der Dampfmesser wird von dem Dampf umspült und überträgt daher die Druck- und Temperaturverhältnisse des Hauptstroms auf den Teilstrom. Dampfdruck, Dampftemperatur, Stöße und Pulsation sowie Schwankungen, selbst im größten Ausmaße, sind ohne Bedeutung. Der Dampfmesser wird für alle Dampfmengen und Rohrdurchmesser in einer einzigen Größe ausgeführt. Mit ihm kann elektrische Anzeige, Registrierung, Summierung und Fernanzeige verbunden werden. Anstatt Staurand kann auch Düse oder VENTURI-Rohr verwendet werden. Die Genauigkeit genügt den höchsten Ansprüchen, sowohl für gesättigten wie für überhitzten Dampf. Die jeweilig hindurchströmende Dampfmenge läßt sich an einem Unterdruckmanometer ablesen, welches an die beiden Stutzen *12* und *13* angeschlossen wird.

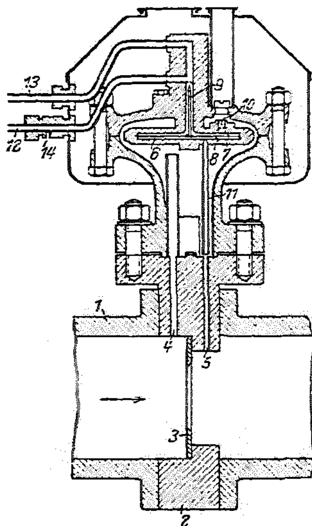


Abb. 151. Schema des Dampfstromteilers mit Meßflansch des ASKANIA-Dampfmessers.

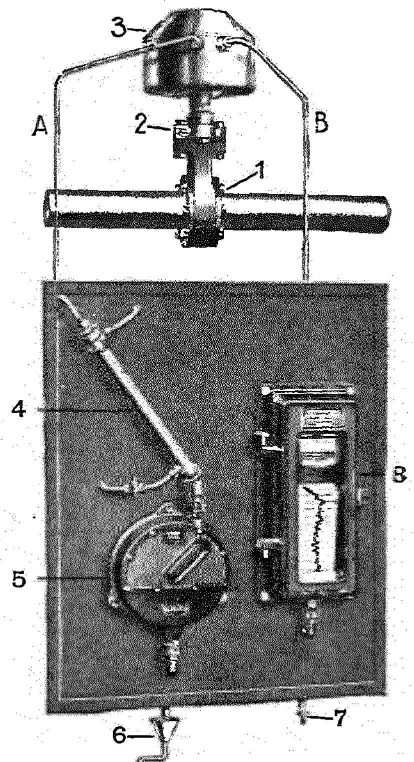


Abb. 152. Vollständige ASKANIA-Dampfmeßanlage.

Abb. 152 gibt eine Übersicht über die Aufstellung. Hierin stellt *1* den Meßflansch mit Staurand, *2* den Absperrventilkörper, *3* den Dampfstromteiler, *4* das Kühlrohr, *5* den Kippwassermesser, *6* den Wasserabflußtrichter, *7* das Kondensgefäß, *8* den Belastungsschreiber vor; *A* und *B* sind Verbindungsleitungen. Hersteller: ASKANIA-WERKE, BAMBERGWERKE, Berlin.

Die indirekte Dampfmessung mittels Drosselung soll hier zunächst in der ersten Hauptgruppe — gleichbleibende Drosselung mit veränderlicher Druckdifferenz — an Hand des SIEMENS-HALSKE-Strömungsmanometers, der BÖHME-Dampfuhr, des BÖHME-Dampfmessers, der BOPP-REUTHERschen Dampfuhr und des HARTMANN & BRAUN-Dampfmessers erläutert werden.

Das SIEMENS & HALSKE-Strömungsmanometer (Abb. 153) enthält zwei ineinander angeordnete Gefäße, die mit Quecksilber angefüllt sind, beide unten miteinander verbunden und mit Quecksilber gefüllt. Da das innere Gefäß zylindrisch, das äußere parabolisch gehalten ist, steigt das Quecksilber im inneren Gefäß proportional der Durchströmmenge an, deren Druckdifferenz an den beiden Seiten eines Meßrandes oder einer VENTURI-Düse gemessen wird. Ein Eisenschwimmer überträgt das Quecksilberniveau mittels magnetischer Kupplung auf ein Zeigerwerk, das die jeweilige Durchgangsmenge angibt. Die Magnete der Übertragung sind so kräftig bemessen, daß auch kleine Meßdrucke zuverlässig angezeigt werden. Gegen Überlastung wird der Messer durch eine Gummischeibe geschützt, die die obere Druckzuführungsstelle augenblicklich abschließt und daher Quecksilberverlust verhindert. Die Druckzuführungsleitungen werden mit abgekühltem Kondenswasser gleichmäßig angefüllt

und durch eine besondere Hahnkupplung, die die Nullstellung ermöglicht, gleichzeitig angeschlossen. Druck- und Temperaturkorrektionen werden an Hand besonderer Tabellen vorgenommen. Der Dampfmesser wird ohne und mit Schreibvorrichtung geliefert. Die mit letzterer erhaltenen Kurven können planimetrisch ausgewertet werden. Neben der gewöhnlichen Ausführung (Abb. 154) wird noch ein Versuchs- und Kontroll-Dampfmesser hergestellt, bei dem auf einer Rohrskala die Anzeige mittels direkter Übertragung vom Schwimmer aus erfolgt. Die Genauigkeit wird mit $\pm 2\%$ angegeben.

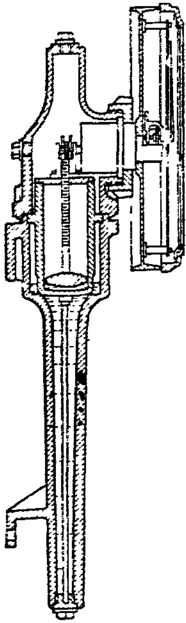


Abb. 153. Schnitt durch einen Strömungsmesser der SIEMENS & HALSKE A. G., Berlin.

Die BÖHME-Dampfuhr (Abb. 155) benutzt ebenfalls Quecksilber, von dessen Oberfläche aus ein Eisenschwimmer die Übertragung auf ein Zeigerwerk betätigt. Auch hier ist die Wandung auf der Überdruckseite parabolisch gehalten, außerdem wird aber noch ein Kulissenhebel in den Zeigerweg eingeschaltet, um für einen möglichst großen Meßbereich die lineare Gestaltung der Kurve herbeizuführen, damit die Kurve planimetriert werden kann. Für die eigentliche Anzeige auf dem Zifferblatt fällt diese Notwendigkeit fort. Bei plötzlichem Überdruck wird die Leitung momentan abgesperrt. Die Übertragung nach außen erfolgt mit einer dünnen Welle, welche an der Wandung durch eine Gummihülse abgedichtet wird. Sollen Schwankungen zwecks einwandfreier Planimetrierung vollständig übertragen werden, so kann ein schnell laufendes Uhrwerk für den Papierstreifen verwendet werden, wofür ein besonderer Typ geschaffen ist. Für einfachere Messungen wird an die Druckdifferenzleitungen ein einfaches Quecksilbermanometer angeschlossen, das mit abgekühltem Kondenswasser überschichtet wird.

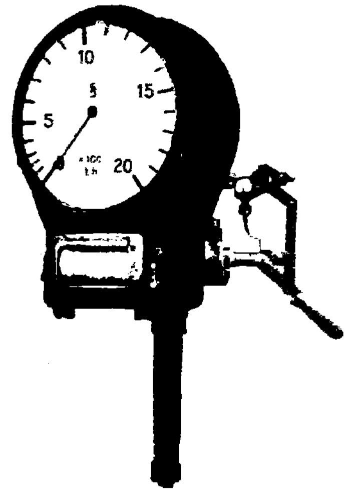


Abb. 154. Dampfmesser mit Schreibtrommel der SIEMENS & HALSKE A.G., Berlin.

Für die Druckdifferenzerzeugung wird ein Staurand oder ein VENTURI-Rohr genommen, doch genügt meist ersterer, da die besondere Form des verwendeten Staurandes den größten Teil des Druckverlustes wiedergewinnen läßt und der Dampfmesser bereits auf sehr geringen Überdruck anspricht. Die maximale Druckdifferenz vor und nach dem Staurand ist 750, 1500, 3000 und 5000 *mm* Wassersäule je nach den Betriebsverhältnissen, der bleibende Druckverlust ist nur $1/4$ davon. Zwecks elektrischer Anzeige und Übertragung wird der Zeiger mittels schwacher Pinseldrähte mit dicht nebeneinander liegenden Kontakten in Berührung gebracht, die eine der Stellung entsprechende elektromotorische Kraft erzeugen, die sich auch für Zählermessung eignet. Bei der Auswertung der Anzeige der BÖHME-Dampfuhr ist Temperatur und Druck laut besonderer Tabelle zu korrigieren. Schwankungen und Stöße müssen durch die bekannten Dämpfvorrichtungen nach Möglichkeit ferngehalten werden. Hersteller: Dr. MARTIN BÖHME, Berlin.

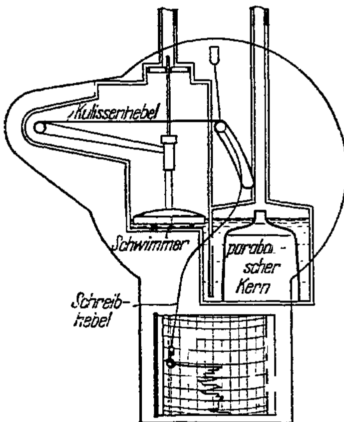


Abb. 155. BÖHME-Dampfuhr.

Die Dampfuhr von BOPP & REUTHER G. M. B. H., Mannheim-Waldhof, mit und ohne Registrierung, unterscheidet sich von den bisher besprochenen wesentlich durch die eigenartige Abdichtung der Welle zum Zeigerwerk, die so gut wie keine Reibung, selbst bei hohem Druck, verursacht und daher selbst noch bei 15 *mm* Wassersäule eine zuverlässige Anzeige gewährleistet. Die Quecksilberbehälter für die Druckdifferenzübertragung sind ähnlich den früher beschriebenen gestaltet, d. h. das den Überdruck enthaltende mit parabolischer Wandung. Die Instrumente werden eingeteilt in solche von 2 und von 6 *m* Wassersäule im Maximum, erstere

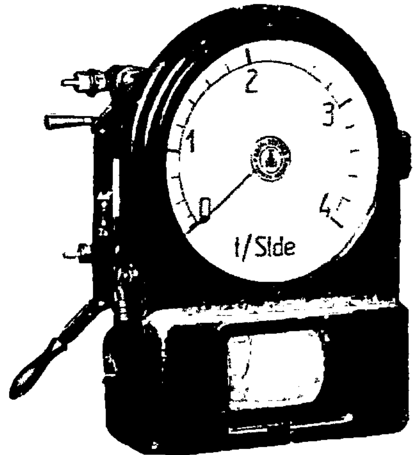


Abb. 156. Registrierende Dampfuhr, Typ B 2 C der BOPP & REUTHER G. M. B. H., Mannheim-Waldhof.

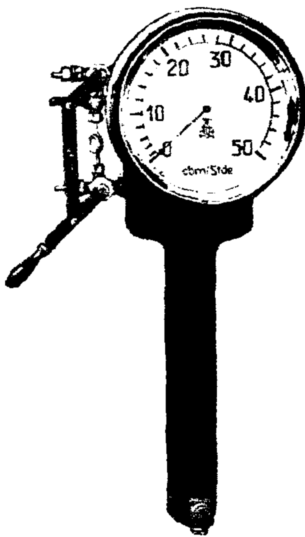


Abb. 157. Leistungsanzeiger, Typ B der BOPP & REUTHER G. M. B. H., Mannheim-Waldhof.

für Betriebsdrucke bis 25 *Atü.*, letztere bis zu 60 *Atü.* Für die Drosselung werden VENTURI-Düsen bevorzugt wegen ihres geringen Druckverlustes. Die Ausführung der registrierenden Dampfuhr ist in Abb. 156 dargestellt, die des Leistungsanzeigers in Abb. 157. Soll die Dampfmenge summiert werden, so wird ein von der Schwimmerstellung abhängiges, mit Drahtwicklungen versehenes Rädchen gegen eine sich mittels Uhrwerks gleichmäßig drehende, mit Linoleum belegte Scheibe schwach gedrückt, die dem Rädchen eine vom Abstand der Berührungsfläche vom Zentrum abhängige Geschwindigkeit erteilt, die ein Zählwerk betätigt. Dicht am Zentrum wird jedoch das Reibrädchen abgehoben, weil sonst damit zu große Fehler verknüpft sind. Auch können sämtliche Apparate elektrische Fernübertragung und Summierung erhalten.

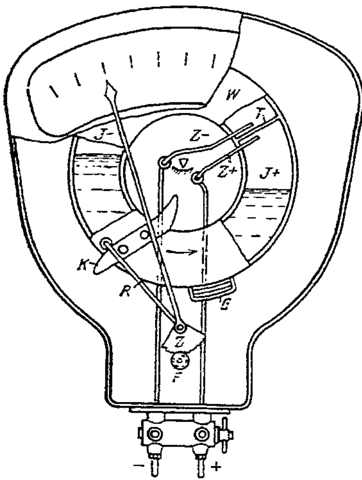
Der BÖHME-Dampfmesser (Abb. 158) besteht aus 3 Teilen: 1. der Drosselscheibe, 2. der Verbindungsleitung, 3. dem eigentlichen Dampfmesser. Die Drosselscheibe hat eine Dicke von 2–3 *cm* und kann daher leicht zwischen zwei Flanschen eingeschoben werden. Die nach beiden Seiten hin abgerundete Bohrung richtet sich nach der Dampfmenge, ihr Querschnitt kann z. B. $^1/_2$ oder $^1/_4$ des Leitungsrohres betragen. Die Drosselscheibe enthält auf der Dampfein- und -austrittsseite je einen Kanal, der mit Anschlußleitungen in Verbindung steht. Somit gibt die eine Anschlußleitung den Druck vor der Drosselscheibe und die andere den Druck hinter ihr an. Die Verbindungsleitung mit den entsprechenden Teilen des eigentlichen Dampfmessers muß in unmittelbarer Nähe der Drosselscheibe etwa 4 *m* lang vollkommen horizontal geführt werden, damit das darin befindliche Kondensatwasser bei allen Verschiebungen das gleiche Niveau behält. Auf die vollständige Auffüllung der Verbindungsleitung mit Kondensatwasser muß ganz besonders geachtet werden. Der eigentliche Dampfmesser enthält als wesentlichsten Teil die Quecksilbermanometerwaage *a*. Diese setzt infolge der konischen Gestalt und geneigten Stellung des Quecksilbergefäßes *x* die mit dem Quadrat wachsenden Druckdifferenzen in einfache Gewichtszunahmen um und überträgt diese auf eine mittels Uhrwerks getriebene Trommel *s*, an der die Dampfgewichte pro Zeiteinheit (z. B. *kg* Sek.) unmittelbar abgelesen werden können. Durch Planimetrieren des Aufzeichnungsstreifens läßt sich hieraus die Dampfmenge eines bestimmten Zeitraumes (z. B. 24^h) berechnen; doch wird durch eine besondere Vorrichtung eine Addition bewirkt, nämlich durch eine ebenfalls durch ein Uhrwerk bewegte Scheibe *t*, gegen welche ein mit der Quecksilbermanometerwaage verbundenes Friktionsrädchen *r* gedrückt wird. Dieses Rädchen legt sich in der

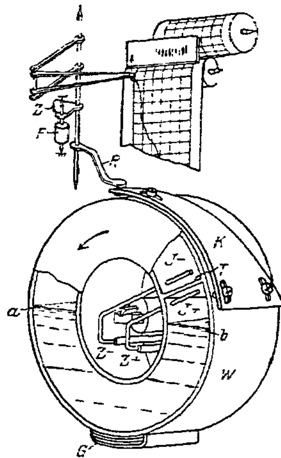
Abb. 158. BÖHME-Dampfmesser.

Nullstellung auf das Zentrum der Scheibe *t* und beharrt hierdurch im Ruhezustande; es bewegt sich aber umso schneller, je weiter es vom Zentrum entfernt wird. Durch Übertragung der Bewegung des Friktionsrädchens *r* auf einen besonderen Zeiger *u* wird die Dampfmenge selbsttätig addiert. Man liest also gleichzeitig die augenblickliche Durchgangsmenge bei *s* und die Gesamtmenge innerhalb eines bestimmten Zeitraumes bei *u* am BÖHME-Dampfmesser ab. Die Friktionsübertragung auf die Summierscheibe wird heute besser durch elektrische Summierung vermittels eines Potentiometers vorgenommen, das das Resultat direkt auf den Zähler überträgt.

Die Dampfdruckveränderungen der Leitung wirken durch eine Hebelvorrichtung *c, d, e, f* auf die Anzeigeteile in der Weise ein, daß stets die gleichen Gewichtsmengen Dampf registriert werden, unabhängig vom Druck der Leitung. Hierzu dient ein mit Feder belasteter Kolben *g*, der unter dem Dampfdruck steht. Die Genauigkeit wird mit $\pm 4\%$ angegeben, doch haben offizielle Proben sogar 2–0% ergeben. Hersteller: DR. MARTIN BÖHME, Berlin.

Ebenfalls mit einer Quecksilberwaage arbeitet der Dampfmesser von HARTMANN & BRAUN (Abb. 159). Das Quecksilber ist untergebracht in einer Ringwaage *W*, einem allseitig geschlossenen, aber an der einen Seite mit einer Trennwand *T* versehenen Ringe, der in der Mitte auf Spitzen gelagert ist und dessen beide durch das Quecksilber getrennte Hälften *J*+ *J*– mit den beiden





Anzeigegerät *Schreibgerät*

Abb. 159. Dampfmesser der HARTMANN & BRAUN A.-G., Frankfurt a. Main.

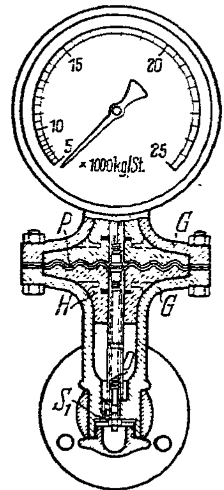


Abb. 160.
Dampfbelastungsmesser von J. C. ECKARDT A. G., Stuttgart-Cannstatt.
D Biegsames Rohr; S_1 Entlüftungsschraube; *G* Gehäuse; *P* Plattenfeder; *H* Hintergießungsmasse.

Seiten der Meßdrosselung in Verbindung stehen. Ein Bodengewicht *G* hält die Nullstellung aufrecht, während die infolge der Druckdifferenz sich verschiebende Quecksilbersäule der Ringwaage eine bestimmte Neigung gibt. Die sich sicher und leicht einstellende Lage wird mittels einer Wurzelkurve *K* durch den Rollenhebel *R* auf eine Anzeige- und Schreibvorrichtung übertragen, um die Kurve planimetrisch auszuwerten. Durch Veränderung des Bodengewichtes *G* und der Wurzelkurve *K* kann die Ringwaage *W* auch für andere Meßbereiche verwendet werden. HARTMANN & BRAUN benutzen einen besonderen Meßflansch mit herausnehmbarem Einsatz, dem sie gewisse Vorzüge gegenüber dem VENTURI-Rohr zuschreiben. Der Dampfmesser kann mit und ohne Aufzeichnung, auch mit Summierung und Fernsendung versehen werden.

Der Dampfbelastungsmesser (Abb. 160) von J. C. ECKARDT A. G., Stuttgart-Cannstatt, sieht von der Verwendung von Quecksilber ab und benutzt dafür eine hochempfindliche Plattenfeder *P*, deren Stellung aus dem Druckraum heraus mittels der reibungsfreien, federnden Durchführung *D* aus biegsamem Rohr auf den Zeiger übertragen wird. Die Plattenfeder *P* ist durch die Hintergießungsmasse *H* gegen Überlastung geschützt, ihr Spielraum ist nur so groß genommen, daß die normale Bewegung darin Platz findet, aber jede Überbeanspruchung sofort die Auflage auf die Hintergießung herbeiführt. Die Plattenfeder nimmt plötzlich auftretende oder stark schwankende Dampfmengen besser auf als Quecksilber. Die Plattenfeder wird noch besonders durch Öl geschützt. Der Betriebsdruck kann bis 50 *Atm.* betragen. Der Dampfmesser kann mit Druckausgleichung versehen werden, welche durch eine Röhrenfeder bewirkt wird, die mittels einfacher Hebelübertragung die Anzeige beeinflußt, und auch mit Aufzeichnung auf einer Trommel oder auf einem fortlaufenden Streifen mit geradlinigen Ordinaten. Für die Erzeugung der Druckdifferenz wird eine besondere Düse empfohlen, welche geringeren Druckabfall als der Meßflansch ergibt. Die Teilung wird proportional oder nichtproportional geliefert, letztere ist nur für nicht ausgewertete Aufzeichnung zulässig. Elektrische Fernübertragung für gleichzeitige Anzeige im Bureau od. dgl. läßt sich leicht mit dem Dampfmesser verbinden.

Die Dampfmesser der ersten Hauptgruppe haben den Vorteil, daß sie für jede Dampfmenge und für jede Rohrleitung verwendet werden können, wenn nur die

Drosselscheiben und Skalen der Dampfmenge angepaßt werden. Sie erfordern keine besonderen Leitungsveränderungen und gestatten die Ablesung an einem oder an mehreren entfernteren Orten, z. B. im Kesselhaus und gleichzeitig im technischen Bureau. Dagegen ist bei der Maximalmessung eine größere Druckdifferenz, d. h. größerer Druckverlust nicht immer zu vermeiden; auch kann das Quecksilbermanometer durch plötzlich entstehende Ventil- oder Rohrbrüche in Unordnung gebracht werden. Doch dies sind anormale Fälle.

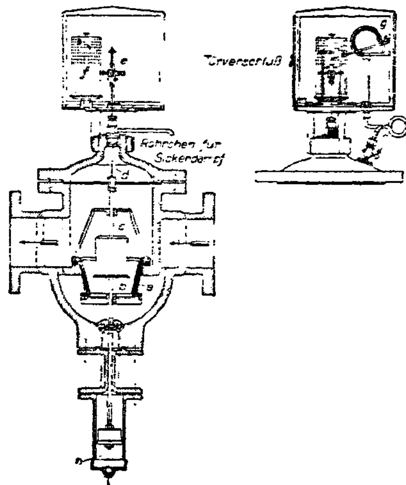


Abb. 161. *Bayer*-Dampfmesser von SIEMENS & HALSKE A. G., Berlin.

Die zweite Hauptgruppe der Drosselungsdampfmesser — veränderliche Drosselung und gleichbleibende Druckdifferenz — wird vertreten durch die Dampfmesser von *Bayer* und WAGNER.

Der Dampfmesser von *Bayer* (Abb. 161) besteht aus einem geschlossenen, stehenden Zylinder mit horizontalen Anschlußstutzen für die Dampfleitung, zwischen denen sich ein axialer konischer Zylinder *a* befindet, den der Dampf in der Richtung vom kleineren zum größeren Durchmesser durchströmt. Innerhalb des konischen Zylinders *a* bewegt sich zentrisch ein mit Gewicht *c* belasteter kreisförmiger Teller *b* mittels einer Führung, deren unterer Teil als Bremse *h* ausgebildet ist, während der obere Teil mit Stopfbüchse die Decke durchdringt und eine Schreibvorrichtung *e* auf einer Trommel *f* betätigt. Aus dieser Beschreibung geht die kompendiöse Anordnung des Dampfmessers zur Genüge hervor. Im Ruhezustand verschließt der Teller *b* die Durchgangsöffnung des konischen Zylinders *a*. Strömt Dampf in den Apparat ein, so verschiebt sich der Teller *b* nach oben, bis ein solcher Durchgangsquerschnitt entsteht, der dem Gewicht des Tellers *b* entspricht. Hiervon hängt aber die Druckdifferenz des Dampfes vor und hinter dem Teller *b* und also auch die Dampfgeschwindigkeit ab. Da nun das Gewicht des Tellers *b* stets gleich bleibt, so herrscht bei jeder Stellung des Tellers die gleiche Druckdifferenz und die gleiche Dampfgeschwindigkeit, nur die Durchgangsöffnung oder, hiermit gleichbedeutend, die Tellerstellung ändert sich. Nimmt z. B. der Dampfdruck in der Leitung zu, so verschiebt sich der Teller *b* bis zu dem Punkte, wo der gleiche Spannungsabfall wie vorher herrscht, und umgekehrt. Zu berücksichtigen ist jedoch noch das *spez. Gew.* des Dampfes, welches mit dem Dampfdruck zusammenhängt. Es wird daher auf der oben erwähnten Uhrtrommel auch der jeweilige Druck durch das Manometer *g* aufgezeichnet, so daß 2 Kurven, die eine für die Geschwindigkeit, die andere für den Druck, verzeichnet werden. Durch Planimetrieren beider Kurven läßt sich die mittlere Dampfgeschwindigkeit bei mittlerem Druck ausrechnen, und hieraus erhält man die Dampfgewichtsmenge während der Messungszeit. Zum Planimetrieren wird ein besonderes Planimeter benutzt, das durch Umfahren der Kurven die mittlere Höhe herstellt. Das Kondensatwasser muß vor dem Eintritt in den Dampfmesser abgeschieden werden; Überhitzung wird nach besonderer Formel berücksichtigt. Die Meßgenauigkeit beträgt $\pm 3\%$, ist aber bei verschiedenen Meßversuchen bis auf 0,5% Abweichung heruntergegangen. Es können bereits sehr kleine Dampfmengen bei ausreichender Schreibhöhe des Diagramms zuverlässig gemessen werden; die Maximaldampfmenge ist, abgesehen von dem Durchgangsquerschnitt, vom Dampfdruck abhängig; bei 12 *Atm.* geht etwa das $2^1/_2$fache wie bei 1 *Atm.* hindurch. Hersteller: SIEMENS & HALSKE A.-G., Berlin.

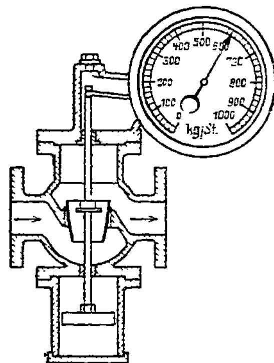


Abb. 162. Pondo-Dampfmesser von OTTO WAGNER, Berlin-Lankwitz.

Der Pondo-Dampfmesser von O. WAGNER enthält, wie die Abb. 162 angibt, einen axialen konischen Körper, welcher in einen zylindrischen Durchgang zwischen den beiden Leitungsstutzen sich entsprechend dem Dampfdurchgang einstellt und seine Stellung auf ein Zifferblatt überträgt oder auch gleichzeitig zur Aufzeichnung bringt, gewöhnlich zugleich mit einer besonderen Dampfdruckangabe, so daß man aus beiden Aufzeichnungen ein genaues Bild von der tatsächlichen Durchgangsmenge erhält. Eine besonders sorgfältige Abdämpfung im unteren Teile des Messers gibt auch für Dampfmaschinen mit pulsierendem Dampfdurchtritt genügend genaue Angabe. Als Meßgenauigkeit wird angegeben $\pm 3\%$.

Der STABE-Dampfmesser besitzt einen zylindrischen Sitz, in dem sich ein Konus entsprechend dem Dampfdurchgang bewegt und seine Stellung auf einem Zifferblatt oder einem Papierstreifen zum Ausdruck bringt. Konus und Scheibe sind also bei STABE und WAGNER gegenüber dem Dampfmesser von *Bayer* umgetauscht, und damit ist auch der Name „Ventildampfmesser" gerechtfertigt, weil er nicht mehr die gleiche, sondern eine in jeder Stellung wechselnde Druckdifferenz ergibt. Wie die Abb. 163 zeigt, wirkt das Kugelgelenk der Schwimmerstange auf die Anzeigevorrichtung

direkt ein, nämlich auf einen Hebel, welcher mittels schwach konischer Abdichtung in der Wandung den Zeiger betätigt, während der untere Teil als Bremse ausgebildet ist, die entweder in einem mit dem Dampfraum zusammenhängenden Zylinder sich bewegt oder vom Dampfraum vollständig abgeschlossen ist. Letztere Vorrichtung hat den Vorteil, daß durch Dampfstöße das Bremsmedium nicht aus dem Zylinder herausgedrückt werden, auch nicht durch die Wärme des Dampfes verbrennen kann, vielmehr restlos erhalten bleibt und den Meßkegel am dauernden Schwingen verhindert und somit ein deutliches, tadellos auswertbares Diagramm erzielt. Der Dampfmesser kann ohne weiteres vor Dampfmaschinen, Dampfhämmern, Förder- und Walzenzugmaschinen, kurz überall dort, wo die Dampfentnahme stark stoßweise erfolgt, verwendet werden. Soll bei der Registrierung der jeweilige Druck mitberücksichtigt werden, so wird ein besonderer Mechanismus miteingeschaltet, bei dem eine unter dem Dampfdruck stehende Membran auf ein Hebelwerk einwirkt, das den Zeiger beeinflußt und direkt die dem jeweiligen Druck entsprechende Menge des durchströmenden Dampfes angibt. Die STABE-Dampfmesser werden mit Wasser geeicht, was nicht nur bedeutend einfacher und billiger kommt, sondern auch eine viel größere Genauigkeit bewirkt. Übrigens mag hier erwähnt sein, daß auch sonst anstatt Dampf Wasser zur Eichung verwendet wird und daß die Dampfmesser – natürlich mit geeigneten Korrekturen – zum Messen von Luft und anderen Gasen sowie von Flüssigkeiten gebraucht werden können. Hersteller: FEODOR STABE, Berlin.

Ein besonderer Vorzug der Dampfmesser der zweiten Hauptgruppe ist die einfache Arbeitsweise und kräftige Bauart, welche selbst gegenüber großen Überschreitungen des Meßbereichs den Meßapparat unempfindlich macht. Hierzu kommt

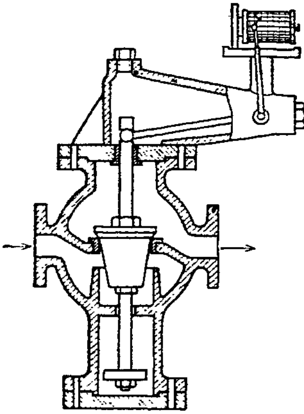


Abb. 163. STABE-Dampfmesser von FEODOR STABE, Berlin.

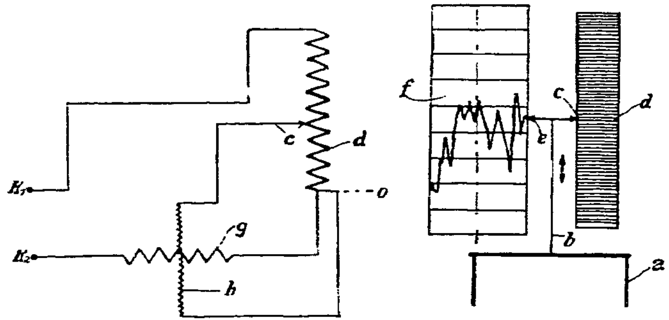


Abb. 164. NITZSCHMANN-Zähler.

noch der äußerst geringe Druckverlust des Dampfes innerhalb des Meßapparats, einige Millimeter Wassersäule, wodurch die Dampferzeugungskosten in keiner Weise beeinflußt werden, und die einfache, von der Leitungslage unabhängige Einbauung, die weder auf Rohrkrümmer noch T-Stücke noch Absperrventile Rücksicht zu nehmen braucht.

Im Anschluß an die beschriebenen Haupttypen der Dampfmesser soll noch der **addierende Zähler** von NITZSCHMANN erläutert werden, u. zw. das eine Mal in Verbindung mit dem Vertreter der ersten Hauptgruppe, dem BÖHME-Dampfmesser, das andere Mal mit dem Dampfmesser von *Bayer* als Vertreter der zweiten Hauptgruppe.

In Abb. 164 stellt *e* den Schreibstift eines beliebigen Dampfmessers dar, der auf der Uhrtrommel *f* seine jeweilige Stellung in Gestalt einer Kurve aufzeichnet. Mit dem Schreibstift *e* ist ein Gleitkontakt *c* verbunden, der auf dem konstanten Widerstand *d* entlanggleitet. Da dieser nach Abb. 164 mit der Stromspule *g* eines Elektrizitätszählers in Serie geschaltet ist, bleibt bei gleichbleibender elektromotorischer Kraft der Stromquelle k_1 und k_2 der durch die Widerstände *d* und *g* fließende Strom unveränderlich. Die Spannungsspule *h* des Elektrizitätszählers ist mit dem Ende des Widerstandes *d* und dem Gleitkontakt *c* verbunden. Die Zählertätigkeit hängt also von der unveränderlichen Stromstärke und der Spannungsdifferenz zwischen dem Gleitkontakte *c* und dem Nullpunkt ab.

Abb. 165 stellt die Verbindung des NITZSCHMANN-Zählers mit dem Vertreter der ersten Hauptgruppe, dem BÖHME-Dampfmesser, dar. An Stelle der Additionsvorrichtung mittels Uhrwerkscheibe *t*, Friktionsrädchens *r* und Zeigers *u* schleift der Schreibhebel *b*, der natürlich die Uhrtrommel *s* nach wie vor bedient, auf dem davor befindlichen Widerstandsdraht *v*, der mit dem Elektrizitätszähler *w* verbunden ist. Dieser addiert die Dampfmengen und zeigt die während einer gewissen Zeit

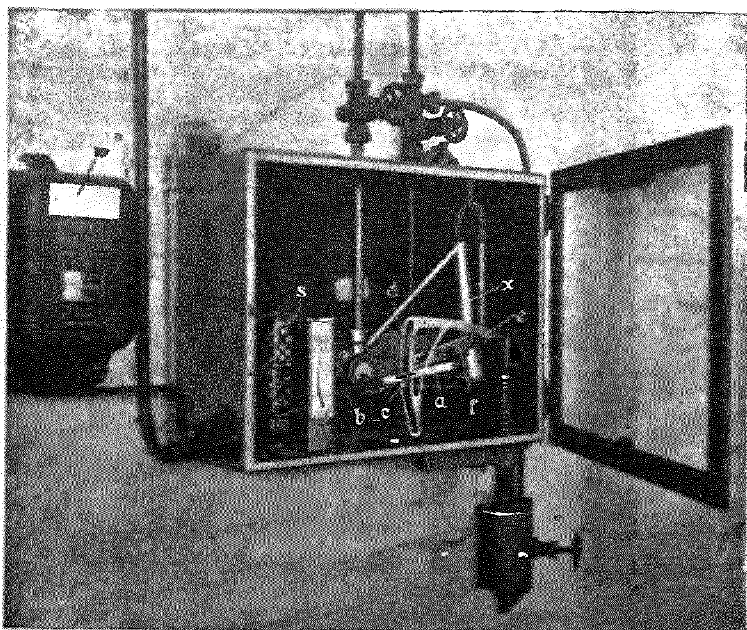


Abb. 165. NITZSCHMANN-Zähler mit BÖHME-Dampfmesser.

hindurchgeflossenen Mengen direkt an, u. zw. mit größtmöglicher Genauigkeit. In genau gleicher Weise wird der NITZSCHMANN-Zähler beim *Bayer*-Dampfmesser eingebaut, wie Abb. 166 zeigt. Neben der Uhrtrommel *f* wird der Widerstandsdraht *v* angeordnet, an welchem die Schreibvorrichtung entlanggleitet. Der Elektrizitätszähler *w*, der die Dampfmengen jederzeit ablesbar angibt, macht das Planimetrieren der Uhrtrommeldiagramme überflüssig. Durch besondere Anordnung der Zählerwiderstände kann übrigens auch noch dem Druckdiagramm des *Bayer*-Dampfmessers gleichzeitig Rechnung getragen werden. Es leuchtet daher wohl ohne weiteres der Vorzug des NITZSCHMANN-Zählers für die Dampfmessung ein. Hersteller: *Öst. Verein.*

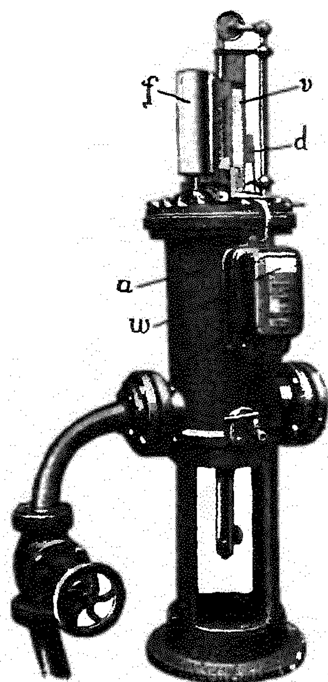


Abb. 166. NITZSCHMANN-Zähler mit *Bayer*-Dampfmesser.

Die Dampfmesser werden in chemischen Fabriken, Zucker-, Papierfabriken, Brauereien, Spinnereien, Färbereien, Walzwerken, bei Zerkleinerungs-, Transportvorrichtungen, Koch-, Destillations- und Heizungsapparaten, einzelnen Dampfmaschinen, Zentrifugen, Hebeapparaten u. s. w. angewendet. Namentlich kommen sie bei der Abgabe von Dampf an besondere Fabrikabteilungen zur Geltung und ersetzen in vielen Fällen sonstige Registrierapparate, z. B. bei Hebevorrichtungen, wo sie gleichzeitig Anzahl, Zeit und Dampfverbrauch registrieren. In ihrer jetzigen vollkommenen Ausführung sind sie für den Fabrikbetrieb eine wertvolle Ergänzung der Zähler für Wasser, Gas, Elektrizität geworden. Hierbei mag noch erwähnt werden, daß die meisten der angegebenen Typen auch für Druckluft brauchbar sind, so daß auch diese unter scharfe Kontrolle gestellt werden kann.

Literatur: BENDEMANN, Über den Ausfluß des Wasserdampfes und über Dampfmengenmessung (Mitteilungen über Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens), herausgegeben vom Verein Deutscher Ingenieure, H. 37. 1907. – RUMMEL, Versuche mit selbstaufzeichnenden Dampfmessern. *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **1910**, Nr. 7 und 8. – HÖHN, Dampfmesser. 1921. – GERMER, Dampfmesser nach dem Differenzdruckprinzip. 1927. – Regeln für Leistungsversuche an Ventilatoren und Kompressoren. VDI-Verlag, 1926. *Rabe.*

Dampftrockner s. Trockenapparate.

Dauerwäsche ist der Name für Leinenwäsche, insbesondere für Kragen, Manschetten und Vorhemden, welche durch zweckentsprechende Behandlung so wasserfest gemacht worden sind, daß die Wäschestücke mit Wasser und Seife gereinigt und nach dem Trocknen, bzw. sofort nach dem Abtrocknen mit einem Tuche, wieder getragen werden können, also dauernd im Gebrauch sind.

Die Dauerwäsche ist eigentlich durch die Papierwäsche, insbesondere diejenige der bekannten sächsischen Firma MAY & EDLICH, welche zum ersten Male das Waschen, Stärken und Plätten unnötig gemacht hat, jedoch zu wasser- und insbesondere zu schweißempfindlich war, populär gemacht worden; insbesondere wurde viel Gummiwäsche vor einigen Jahrzehnten von der Arbeiterschaft und dem einfacheren Bürgerstande getragen. Die Gummiwäsche wurde jedoch nicht aus Gummi hergestellt, sondern mit Hilfe von Celluloid; sie war also eigentlich Celluloidwäsche und infolgedessen auch relativ feuergefährlich. Anfangs wurde „Gummi“-Wäsche direkt aus weißen oder farbigen Celluloidplatten gestanzt; später ging man dazu über, entweder die Celluloidtafeln mit einem ganz feinen Gewebe zu überziehen oder ein weißes oder farbig gemustertes, insbesondere gestreiftes Baumwollgewebe von beiden Seiten mit sehr dünnen transparenten Celluloidplatten zu bekleben. Die auf diese Weise hergestellten Doppelschichten wurden in der Polierpresse unter starkem Druck geglättet und erhielten hierdurch einen starken Glanz, der, selbst wenn die Oberfläche durch Aufpressung eines Leinenmusters mattiert wurde, stets die Dauerwäsche als solche kennzeichnete. (Näheres über Celluloidwäsche s. Bd. III, 140.)

Einen wesentlichen Fortschritt brachte das *D. R. P.* 190 671 [1904], nach welchem die DAUERWÄSCHE-AKTIENGESELLSCHAFT unter der Bezeichnung „Everclean“ Leinenwäsche in den Handel brachte, welche in üblicher Weise gestärkt und geplättet, dann aber mit einer Nitrocelluloselösung überzogen wurde. Die fertig gestärkten und geplätteten Wäschestücke wurden zu diesem Zwecke in eine Lösung von Kollodiumwolle in den üblichen Nitrocellulose-Lösungsmitteln eingetaucht und dann durch eine Abstreifvorrichtung hindurchgeführt, welche speziell den Überschuß des Nitrolackes entfernte und die Wäschestücke zu einer Trocknungsvorrichtung führte. Diese mit Nitrolack überzogene (nicht imprägnierte) Wäsche unterscheidet sich, insbesondere dann, wenn der Lacküberzug mechanisch oder durch Beimischungen von Füllstoffen etwas mattiert ist, kaum von der normalen Plättwäsche und hat infolgedessen eine sehr schnelle und sehr große Verbreitung gefunden.

Die Technik der Darstellung dieser Everclean-Wäsche, welche in späterer Zeit von den verschiedenartigsten Firmen nach den verschiedenartigsten Verfahren fast in der ganzen Welt hergestellt wurde, hat sich naturgemäß mit der Zeit erheblich gewandelt; so ist es vor allem gelungen, durch Verwendung von Appreturen, Füllmaterialien, wasserfesten oder wasserabstoßenden Imprägnierungen und eiweißartigen, von dem Lösungsmittel nicht angegriffenen Klebestoffen die Wäsche selbst erheblich zu verbilligen und so vorzubereiten, daß mit einem relativ geringen Lacküberzug eine vollkommene Wirkung erzielt wurde. So füllt beispielsweise nach dem *D. R. P.* 257 406 [1909] DOUQUÉ die Zwischenräume der Gewebe mit basischen Salzen (basischem essigsauren Aluminium) und anderen Füllstoffen (Casein), welche er der auf die Stoffe aufgetragenen Appreturmasse zusetzt. Je nach der Arbeitsweise werden die Wäschestücke nur ein- bis zweimal in eine relativ konzentrierte Lösung getaucht, oder sie werden mehrmals mit stark verdünnten Lösungen behandelt, wodurch größere Gleichmäßigkeit erzielt wird. In neuester Zeit wird für die Herstellung der Wäsche auch das Spritzverfahren angewendet.

Die Nitrocelluloselacke, welche jahrzehntelang für die Herstellung der Dauerwäsche benutzt wurden, haben, abgesehen von der Feuergefährlichkeit, den großen Nachteil, daß die Nitrocellulose sich unter dem Einflusse des Lichtes gelblich, vor allem aber durch die Einwirkung des Schweißes an den Rändern, insbesondere an den Kragenrändern, rötlich verfärbt.

Aus diesem Grunde ging man später vielfach zur Verwendung von Acetylcelluloselacken über, welche sich in gleicher Weise wie die Nitrolacke verarbeiten ließen, aber weder durch das Licht, noch durch die Einwirkung des Schweißes ihre Farbe veränderten. Da die Dauerwäsche sofort an Wert verliert, wenn sich die

Wäschestücke verfärben, und fast alle Farbstoffe, selbst das Ultramarin (Wäscheblau), wenn es in den überaus geringen Mengen angewendet wird, welche für eine fast unsichtbare Anfärbung der Schichten notwendig sind, ausbleichen oder sich verändern, wurde zur Erzielung eines reinen Weiß den Acetatlösungen etwas Zinkweiß zugesetzt. Dies führte später, besonders nach dem Kriege, dazu, weiße, deckende Acetatlacke zu benutzen, durch welche eine leinenartige Schicht auf minderwertigem Untergrund erzeugt werden konnte. Da in den letzten Kriegsjahren und in den ersten Nachkriegsjahren Leinen und selbst gute Baumwollstoffe kaum zugänglich waren, wurden als Unterlage für diese mit weißen „Cellon“-Lacken hergestellte Dauerwäsche Materialien aller Art, wie billige Faserstoffe, starke Papiere, Karton, Sperrholz und selbst Aluminium verwendet. Diese „Cellon-Dauerwäsche“ wurde von zahlreichen Firmen nach den verschiedensten Verfahren, durch Handaufstrich, Tauchen, Aufwalzen, hergestellt und hat jahrelang eine große Rolle in der Bekleidungsindustrie gespielt, um dann, nachdem Leinen- und Baumwollgewebe wieder zugänglich geworden sind, wieder fast vollkommen zu verschwinden. Nur einige Firmen stellen, allerdings auf gutem Leinengewebe, diese auch im Licht und beim Tragen stets weiß bleibende Dauerwäsche noch her.

Die Dauerwäsche, gleichgültig mit welchem Cellulosederivat sie hergestellt ist, ist vollkommen wasserfest, gleichzeitig aber auch fettfest und nimmt auch wasserlösliche Farbstoffe im allgemeinen nicht an. Selbst Tinte läßt sich, ehe sie eingetrocknet ist, meistens restlos durch Abwaschen entfernen.

Wenn die Dauerwäsche trotz ihrer guten Eigenschaften, ihres relativ niedrigen Preises, welcher nicht wesentlich höher ist als derjenige einer guten Plättwäsche, und trotz ihrer einfachen Reinigungsweise nur eine beschränkte, wenn auch ziemlich beträchtliche Bedeutung erlangt hat, so liegt dies hauptsächlich daran, daß sie doch stets, sei es durch ihren Glanz, sei es durch ihre Steifheit, sei es durch ihre sich immerhin vom reinen Leinen etwas unterscheidende Oberflächenstruktur, als Dauerwäsche kenntlich gemacht wird. Vor allem aber auch daran, daß sie naturgemäß nicht nur wasserundurchlässig, sondern auch luftundurchlässig ist und infolgedessen beim Anlegen Kältegefühl auslöst, beim Tragen in wärmerer Jahreszeit durch Hinderung der Transpiration unangenehme Begleiterscheinungen erzeugt. Insbesondere bei dem jetzigen Streben nach leichter, hygienischer, nicht beengender Kleidung dürfte die Dauerwäsche den Höhepunkt ihrer Entwicklung überschritten haben. *A. Eichengrün.*

Davysche Sicherheitslampe s. Beleuchtung (Bd. **II**, 190).

Dechlorisieren wird vielfach die Anwendung von Reduktionsmitteln genannt zur Unschädlichmachung von freiem Chlor oder Chlorkalk nach Bleichungsprozessen, s. Antichlor (Bd. **I**, 517).

Decholin (*Riedel*), Natriumsalz der Dehydrocholsäure, $C_{23}H_{33}O_3 \cdot CO_2H$, in Ampullen zu 10 cm^3 einer 5- und 25%igen Lösung zu intravenöser Injektion bei Leber- und Gallenerkrankung. *Dohrn.*

Decolorimeter ist die Bezeichnung für Apparate zur Messung des Entfärbungsvermögens der Knochenkohle, welche namentlich in der Zuckerindustrie benutzt werden.

Decylaldehyd s. Riechstoffe.

Degalol (*Riedel*), Anlagerungsprodukt von Pfefferminzöl an Desoxycholsäure hergestellt nach *D. R. P.* 394 796 durch Eindunsten ihrer alkoholischen Lösung, Farbloses, krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in Soda. Tabletten, bei Erkrankungen der Leber- und Gallenwege. *Dohrn.*

Degomma (Röhm und Haas, A.-G., Darmstadt) ist ein pulverförmiges, aus Bauchspeicheldrüsen (s. Pankreatin unter Organpräparate) gewonnenes Präparat, welches wegen seines Gehaltes an Diastase (s. d.) zum Entschlichten u. s. w. sowie Herstellen von Appreturen u. s. w. verwendet wird. *A. Hesse.*

Degras (Gerberfett, Lederfett, Weißgerberfett, Weißgerber-Degras, Dégras, Moellon, Sod oil). Ursprünglich ist Degras ein Abfallfett der Sämischgerberei. Es dient zum Schmieren und auch als Nahrung des Leders (s. Gerberei). Als Ausgangsmaterial kann jeder genügend oxydationsfähige Tran verwendet werden. Für die Gewinnung des Degras in der Sämischgerberei unterscheidet man die deutsche und die französische Methode.

Nach der deutschen Methode kommen die in üblicher Weise gekalkten und enthaarten Häute (Blößen) in ein Kleienbad, das sich in saurer Gärung befindet, wobei sie stark schwellen. Sie werden dann in Walkmaschinen sehr lange, 8—10 ^{h}, mit der ganzen nötigen Menge Tran gewalkt, etwa 0,5 *kg* je Fell, damit in dieser einzigen Walkoperation möglichst viel Tran aufgenommen wird, worauf man sie einige Stunden an der Luft hängen läßt. Die Blößen erscheinen ganz trocken und werden jetzt an einem warmen Orte in Haufen geschichtet, wobei durch die weiter fortschreitende Oxydation eine Erwärmung eintritt (Färben in der Brut). Eine zu weitgehende Erhitzung vermeidet man durch häufiges Umschichten. Die bekannte gelbe Farbe, welche das Leder nunmehr besitzt, zeigt an, daß die Gerbung beendet ist. Der Luftsauerstoff hat den Tran auf der durch die Hautfasern gebotenen großen Oberfläche oxydiert, die verminderte Oberflächenspannung des oxydierten Tranes bewirkte dessen innigere Verbindung mit der Faser. Der nicht gebundene (adsorbierte) Teil des oxydierten Tranes wird durch Abstreichen mit einem stumpfen Messer oder durch Abpressen soviel wie möglich entfernt. Dann legt man das Leder in warme Sodalösung. Es bildet sich eine Emulsion (Urläuter oder Weißbrühe), aus welcher das Fett durch Ansäuern mit Schwefelsäure abgeschieden wird, worauf man es mit dem durch Abschaben oder Abpressen erhaltenen vereinigt. Diese Mischung ist der Weißgerber-Degras. Sie ist vor den auf andere Weise erhaltenen Degrassorten durch ihren Gehalt an Lederfasern, Seifen und Salzen erkennbar. Die beiden letzteren rühren von unvollständiger Zersetzung der Emulsion durch Schwefelsäure und nicht genügender Entfernung der entstandenen Sulfate her.

Nach der französischen Methode wird der Tran nach und nach auf die Blöße gebracht (gestrichen). Die Blößen werden täglich etwa 3 ^{h} mit Tran gewalkt, gelüftet und bis zum Streichen und Walken am nächsten Tage auf Haufen gelegt. Die Oxydation und die Aufnahme durch die Haut schreitet nicht so weit vor wie bei der deutschen Methode. Nach 8—16 Tagen ist die Gerbung vollendet. Die Blößen werden in heißes Wasser gelegt und durch Auspressen mittels hydraulischer Pressen sowie durch Auswringen in eigens konstruierten Wringmaschinen vom Fette befreit. Die Operation heißt Dégorgeage, das erhaltene Produkt Moellon, auch première torse.

Der restliche Teil des Fettes wird den abgepreßten Blößen, ähnlich wie bei dem deutschen Verfahren, durch Einlegen in ein warmes Pottaschebad und durch eine zweite Pressung entzogen. Die ablaufende alkalische Seifenlösung, die viel freies Fett enthält, wird mit Schwefelsäure angesäuert, das abgeschöpfte Fett wird durch Erhitzen von der größten Menge Wasser befreit. Die Behandlung im Pottaschebad heißt Dégraissage, das hierbei erhaltene Fett Degras. Die häufig vorgenommene Mischung der durch die beiden Operationen erhaltenen Fette entspricht dem obengenannten Weißgerber-Degras.

Die auf die eine oder andere Art als Nebenprodukt gewonnenen Mengen von Moellon und Degras genügen dem Bedarf der Loh- und Chromgerbereien nicht. Daher stellen die Degrasfabriken Degras nach einem der Sämischgerberei ähnlichen Verfahren als Hauptprodukt her. Sie verwenden kleine rohe Hautstückchen, sog. Leimleder, und Abschnitzel von Sämischleder und führen mit diesen das Walken mit Tran, das Lüften und das Lagern in Haufen durch. Die Hautschnitzel werden in warmes Wasser getaucht, das Öl abgepreßt und diese Aufeinanderfolge von Operationen so lange wiederholt, bis die Haut vollständig zerfallen ist.

Nach DENK können als Aufsaugematerial auch alaungegerbtes Leimleder oder loh-, sumach- und mineralgare Lederabfälle verwendet werden.

Die bei den bisher beschriebenen Verfahren auf der Oberfläche der Haut (auch der „inneren" Oberfläche) vor sich gehende Oxydation wird auch durch das sog. Blasen des Tranes hervorgerufen, wobei allerdings die stets neben der Oxydation verlaufende Polymerisation etwas mehr hervortritt. Durch den auf etwa 150° erhitzten Tran wird so lange Luft durchgeleitet, bis eine Probe nach dem Erkalten Sirupkonsistenz hat. Den eingedickten Tran läßt man abkühlen und fügt 10—15% auf gleiche Temperatur erwärmtes Wasser und etwas Sodalösung oder Ammoniaklösung zu. Die Mischung wird bis zu gleichmäßiger Emulsion gerührt.

Die Operation des Blasens wird vorteilhaft in verzinnten oder in Kupfergefäßen vorgenommen, um zu verhindern, daß Eisen in das Öl gelangt, welches das Produkt für die Lederverarbeitung ungeeignet machen würde.

Der geblasene und mit Wasser emulgierte Tran kann nicht mehr als natürlicher Degras bezeichnet werden. Immerhin ist er im Wesentlichen seiner Zusammensetzung, seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften dem natürlichen Degras gleich.

Das *D. R. P.* 149822 von E. MENSEL behandelt die Oxydationswirkung von Fermenten auf Öle zur Herstellung von Degras und ähnlichen Produkten. Hierfür sollen denitrifizierende Bakterien geeignet sein, welche, einem Gemisch von Tran, Salpeter und Nährstoffen zugesetzt, ein degrasähnliches Produkt erzeugen.

Bei einer Reihe von Degrassorten ist Degras oder Moellon oder geblasener Tran der wesentliche Bestandteil. Diesem werden aber noch andere verseifbare Fette, wie gewöhnlicher unbehandelter Tran, Talg, Palmöl, Olein u. s. w., ferner rohes Wollfett oder Mineralöl, auch mehrere dieser Zusätze gleichzeitig zugefügt. Mit Wasser werden sie dann zu einer homogenen Emulsion verrührt. Von diesen Zusätzen ist besonders das Wollfett hervorzuheben, welches sich, ähnlich dem Degras, leicht mit Wasser emulgiert und dadurch gut in die Haut eindringt.

Die im Handel üblichen Bezeichnungen halten sich nicht streng an die Herkunft des Produktes. Mit Moellon bezeichnet man meist das reine, aus Tran auf welche Art immer umgewandelte Produkt mit etwa 20% Wasser, ohne irgendwelche Zusätze. Es wird in den seltensten Fällen unvermischt verwendet. Unter Moellon-Degras versteht man meist eine Zusammensetzung von Moellon, Tran und Talg mit etwa 20% Wasser. Prima Degras und Degras enthalten außer derartigen Zusätzen noch andere, wie Wollfett und Mineralöl.

Eine weitere Gruppe kann nicht mehr als Degras bezeichnet werden. Sie hat als Grundlage nur noch Wollfett, daneben unbehandelten Tran, die anderen genannten Fette und Mineralöl und ist zum Teil schon recht minderwertig.

Die Zusammensetzung des Degras ist nicht feststehend; sie wechselt mit der Art und der Bestimmung des Leders, welches damit behandelt werden soll. Auf jeden Fall soll aber der größere Teil des Degras aus Moellon bestehen.

Zusammensetzung von Handelsdegras:

	kg
Reiner Degras (aus Sämischleder)	200
Heller Tran	100
Kalk aus Marmor	1
Wasser	20
Palmöl	30
Gereinigtes Wollfett	80

oder

	kg
Walfischtran oxydiert	65
Gereinigtes Wollfett	10
Transtearin (Fischtalg)	6
Wasser	20

Kunstdegras:

	kg
Gereinigtes Wollfett	20
Walfischtran	30
Mineralöl	10
Talg	10
Palmöl	5
Wasser	25

oder

	kg
Rohes Wollfett	30
Walfischtran	30
Transtearin	5
Palmöl	15
Wasser	20

Analysen einiger älterer Handelsprodukte:

Degras	Wasser	Asche	Gesamtfett	Unverseifbar	Petroläther-unlösl. Oxyfettsäuren
Degras	13,1	0,32	86,1	3,1	11,03
Degras	3,49	0,06	91,1	0,91	9,25
Moellon, rein	18,45	0,07	81,4	2,04	11,65
Moellon-Degras	11,65	0,63	86,74	3,27	2,01
Tran, oxydiert	10,43	0,50	88,86	1,44	1,61
Weißgerberfett	–	–	100,–	0,71	18,84

Nach den Untersuchungen von FAHRION bedingen das Wesen des Degras die Oxydation und die gleichmäßige Emulsion des oxydierten Tranes mit Wasser. Fettsäuren und deren Glyceride sind umso leichter oxydierbar, je mehr ungesättigte Kohlenstoffatome sie enthalten. Und so sind es hauptsächlich die Oxydationsprodukte der in den Tranen enthaltenen drei- und mehrfach ungesättigten Fettsäuren sowie ihre Anhydride und Glyceride, welche die für die Lederschmierung wichtigen Eigenschaften der verschiedenen Degrassorten mit sich bringen.

Aus dem oxydierten Tran lassen sich durch Verseifung und Zersetzung mit Mineralsäuren petrolätherunlösliche Oxydationsprodukte abscheiden. Da sie ein Maß für den Wert des Degras zu sein schienen, nannte SIMAND sie „Degrasbildner". FAHRION schlug vor, sie einfach „Oxysäuren" zu nennen. Sie sind aber keine wahren Oxysäuren, sondern kompliziertere, teilweise polymerisierte Verbindungen. Daneben enthält Degras auch petrolätherlösliche Oxydationsprodukte.

Nach MASCHKE und WALLENSTEIN muß ein brauchbarer Degras folgenden Anforderungen genügen: 1. er muß weniger als 0,05% Eisen enthalten, sonst würde das Leder grau;

2. soll er auf dünnen Platten, im Trockenschrank 10^h bei 100° gehalten, nicht firnisartig hart, sondern honigartig dick werden;

3. soll er keine erhebliche Neigung besitzen, grobkörnig zu erstarren, da diese Tendenz zu einem weißen Ausschlag auf schwarzem Leder führt;

4. soll er, auf feuchtes Leder oder auf feucht abgepreßte Pappe gestrichen, bei 30° in $\frac{1}{2}-1^h$ ohne erheblichen Rückstand einziehen (Einzugprobe);

5. darf er bei dieser Probe nicht von der vertikal hängenden oder stehenden Pappe abrinnen.

Ferner soll Degras keine freie Mineralsäure enthalten. Eine größere Menge freier Fettsäure, über 20%, verursacht Ausschlagen auf dem Leder. Freies Alkali wäre für die Verwendung zum Schmieren oder Abölen von lohgarem Leder unerwünscht, da dadurch die Farbe des Leders dunkler würde. Zu stark oxydierte Trane und Degrassorten werden nicht gerne genommen, da sie leicht aus dem Leder „ausharzen".

Der Verband der DEGRAS- UND LEDERFABRIKANTEN E. V. in Berlin hat am 23. Februar 1926 folgende Normen für Degras beschlossen:

	Gesamtfett	Flüchtige Bestandteile	Verseifbares	Unverseifbares	Oxyfettsäuren
Moellon, Marke M, handelsüblich	80	20	70	10	6–8
Moellon-Degras, Marke MD, handelsüblich	78	22	63	15	5–7
Degras, Marke D, handelsüblich	75	25	55	20	4–6

Der Aschengehalt soll 1% nicht überschreiten, der Gehalt an Gesamtfett bzw. an Verseifbarem darf bis um 2% von den obigen Normen abweichen.

Eine Verwendung von Harz zur Herstellung von Degras, selbst der geringsten Sorte, ist grundsätzlich verboten.

Verwendung. Degras und Moellon werden hauptsächlich zum Schmieren von lohgarem Leder und in Form eines Fettlickers (fat liquor) für Chromleder verwendet. Ihre wichtigste Eigenschaft ist nämlich, sich infolge ihres Gehaltes an Oxyfettsäuren (und bei Anwesenheit von Wollfett infolge des Gehaltes an hochmolekularen Alkoholen) sowohl mit Wasser wie mit Fetten zu haltbaren Emulsionen vermischen zu können. Sie dringen dadurch auch in halbfeuchtes Leder leicht ein, und so entsteht trotz der Anwesenheit von Wasser eine gleichmäßige Verteilung der Fettstoffe im Leder, während andere Fette, die zum Schmieren des Leders verwendet werden, leicht „durchfallen", d. h. durch das Leder hindurchgehen und Fettflecke sowie unerwünschtes fettiges Aussehen und Anfühlen verursachen. Degras und Moellon haften nämlich infolge ihres Gehaltes an Oxyfettsäuren und Alkoholen auch an den Fasern fest, dringen in diese Fasern selbst ein und bewirken so eine Art Nachgerbung. Das Leder wird geschmeidig und bekommt einen vollen „molligen" Griff.

Außer zur direkten Schmierung des Leders und der damit verbundenen Nachgerbung wird Degras auch als sog. Gerböl im Faß in kleinen Mengen der Faßbrühe (Gerbbrühe aus vegetabilischen Gerbextrakten) zugesetzt, wodurch das Eindringen des Gerbstoffes beschleunigt wird und dieser auch gegen Oxydation geschützt wird. Diese Art der Verwendung ist für Oberleder und für Vacheleder geeignet. Degras und Moellon werden seit einiger Zeit in allen Verwendungsarten, insbesondere bei Chromleder, mehrfach durch sulfurierte Öle ersetzt.

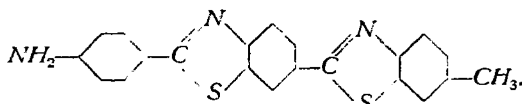
Literatur: WALLENSTEIN in BENEDIKT-ULZER, Analyse der Fette, Öle und Wachsarten. Berlin 1908. – LEWKOWITSCH, Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse. – L. JABLONSKI in UBBELOHDE, Handbuch der Öle und Fette. Bd. IV. Leipzig. – H. GNAMM. Die Fettstoffe in der Lederindustrie. 1926. – A. M. VILLON und U. J. THUAU. Traité Pratique de la Fabrication des Cuirs et du Travail des Peaux. – H. R. PROCTER. Leather Industries Laboratory book. London 1908. Deutsche Übersetzung von JOH. PAESSLER. Berlin. *A. Eisenstein.*

Degrasin (FREUND und REDLICH, Berlin) Schilddrüsenpräparat, aus Hammelschilddrüsen. Tabletten. *Dohrn.*

Degummieren (Entbasten) nennt man die Behandlung der Rohseide mit Seifenlösung zum Zweck der Entfernung des Seidenleims (s. Seide).

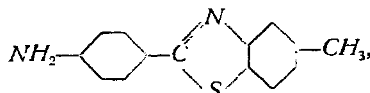
Dehydrothio-p-toluidin wurde 1887 von A. G. GREEN (*Journ. Soc. chem. Ind.* 7, 179 [1888]) bei der Firma BROOKE, SIMPSON & SPILLER, London, neben Primulin entdeckt, als er Schwefel auf p-Toluidin bei erhöhter Temperatur einwirken ließ.

Die Firma glaubte, das Verfahren geheimhalten zu können, und war nicht zu bewegen, es patentieren zu lassen. Im *D. R. P.* 35790 (DAHL & Co.) wurde die Base zuerst in unreiner Form beschrieben. P. JACOBSON untersuchte die Reaktion auf Veranlassung von JOHN DAWSON, KIRKHEATON COLOR WORKS, erhielt die Base rein und beschrieb sie ausführlich (*B.* 22, 333 [1889]), nachdem das *E. P.* 6319 [1888] von *Bayer* schon die richtigen Mengenverhältnisse der Ausgangsmaterialien angegeben hatte. Weiterhin wurde Dehydrothio-p-toluidin von L. GATTERMANN (*B.* 22, 424 [1889]) und A. G. GREEN (*B.* 22, 969 [1889]) untersucht. Seine Konstitution wurde von W. PFITZINGER und L. GATTERMANN (*B.* 22, 1063 [1889]; s. auch L. GATTERMANN und O. NEUBERG, *B.* 25, 1084 [1892]) durch Ab- und Aufbau ermittelt. Es ist ein Derivat des A. W. HOFMANNschen Benzenylaminothiophenols (*B.* 12, 2359 [1879]) und völlig verschieden von der Primulinbase,



die bei derselben Reaktion entsteht, wie auch vom Thio-p-toluidin, $NH_2(CH_3)C_6H_3-S-C_6H_3(CH_3)NH_2$ (V. MERZ und W. WEITH, *B.* 4, 393 [1871]), das durch Einwirkung von Bleiglätte auf ein Gemisch von p-Toluidin (2 *Mol.*) und Schwefel (1 *Mol.*) bei 140° gebildet wird (vgl. M. T. BOGERT und SMIDTH, *Journ. Amer. chem. Soc.* 50, 428 [1928]).

Ein isomeres Dehydrothio-p-toluidin,



dem gewöhnlichen sehr ähnlich, stellten M. T. BOGERT und R. W. ALLEN (*Ind. engin. Chem.* 18, 532 [1926]) synthetisch her.

Dehydrothio-p-toluidin entsteht nach der Gleichung



$$2\ C_7H_9N + 2\ S_2 = C_{14}H_{12}N_2S + 3\ H_2S.$$

Über den Bildungsvorgang s. M. T. BOGERT und M. R. MANDELBAUM, *Journ. Amer. chem. Soc.* 45, 3045 [1924]. Erhitzt man die berechneten Mengen, 100 *g* Toluidin und 60 *g* Schwefel, 18^h auf 180–190° und weiter 6^h auf 200–220°, so besteht das Reaktionsprodukt zu 50% aus Dehydrothio-p-toluidin und zu 40% aus Primulin, während 10% p-Toluidin unangegriffen bleiben. Auch etwas Thio-p-toluidin läßt sich nachweisen. Diese 4 Produkte sind in jeder Schmelze, wie immer man auch arbeiten mag, vorhanden. Die besten Ausbeuten an beiden geschwefelten Basen erhält man aber, wenn man auf 2 *Mol.* p-Toluidin 4¼ *Mol.* Schwefel anwendet. Mit mehr Schwefel bekommt man weniger Dehydrothiotoluidin und mehr Primulin, das dann aber wesentlich schwächere Färbungen auf der Faser liefert.

Fierz empfiehlt, beim Arbeiten in kleinem Maßstabe 214 *g* p-Toluidin und 140 *g* Schwefelpulver zu nehmen, 8^h auf 180° zu erhitzen, langsam auf 220° zu gehen und diese Temperatur 5^h innezuhalten. Unbedingt nötig ist es, Stangenschwefel, keine Schwefelblumen, zu verwenden und außerdem zur Bindung der dem Schwefel stets anhaftenden sauren Bestandteile 2 *g* calcinierte Soda zuzufügen. Man erhält 325 *g* Rohschmelze. Unterläßt man den Sodazusatz, so resultieren meist dunkle bis schwarze Schmelzen. Ein etwas modifiziertes Verfahren beschreibt R. F. HUNTER (*Journ. Soc. chem. Ind.* 42, T¹, 302). R. JANSEN (*Ztschr. Farbenind.* 12, 215 [1913]) beschreibt eingehend die technische Durchführung des

Verfahrens. Zur Isolierung des Dehydro-p-toluidins sind verschiedene Wege möglich: R. JANSEN (l. c.) zieht die fein gepulverte Schmelze mit etwa der 8fachen Menge verdünnter Schwefelsäure (2 Tl. *konz.* Säure — 3 Tl. Wasser) heiß aus. Gießt man die filtrierte Flüssigkeit in viel Wasser, so scheidet sich das basische Sulfat des Dehydrothiotoluidins ab, während die Nebenprodukte in Lösung bleiben. Es wird abfiltriert und als Paste auf Azofarbstoffe weiterverarbeitet. Eine zweite Trennungsmethode, die jetzt wohl meist angewandt wird, beruht auf der Extraktion der fein gepulverten Schmelze mit mindestens 90%igem Alkohol, in dem die Primulinbase unlöslich ist. Man verdampft den alkoholischen Extrakt und erhitzt den Rückstand auf etwa 250°, um p-Toluidin und einen Teil des Thio-p-toluidins zu verjagen (*Fierz*). Erwähnt sei noch, daß man jetzt die Schmelze nicht mehr, wie es JANSEN beschreibt, in mit Kohlen gefeuerten Kesseln vornimmt, sondern in Ölbadkesseln, deren Rückflußkühler mit warmem Wasser gespeist wird, um heraussublimierendes p-Toluidin wieder zu schmelzen. Den entweichenden Schwefelwasserstoff verbrennt man nicht, sondern fängt ihn in Natronlauge auf, um das gewonnene Natriumsulfid zu Reduktionen zu gebrauchen.

Höhere Ausbeuten sollen erzielt werden, wenn man überschüssiges p-Toluidin anwendet. So erhitzt L. PAUL (*Ztschr. angew. Chem.* **9**, 681 [1896]) 6 *kg* p-Toluidin mit 1,5 *kg* Schwefel auf 190—195°. Nach dem *D. R. P.* 53938 (*Cassella*) gelangt man zu einer wenig glaubwürdigen Ausbeute von 70%, wenn man dem Gemisch von 107 Tl. Toluidin und 60 Tl. Schwefel 100 Tl. Naphthalin als Verdünnungsmittel zufügt. Man erhitzt langsam auf 180° und geht allmählich bis auf 210°. Die erkaltete Schmelze wird mit 30—40%iger Schwefelsäure ausgekocht, die Lösung nach dem Erkalten von der Naphthalinschicht getrennt, mit Wasser verdünnt und mit Soda gefällt. Das Naphthalin hindert ein Überschreiten der Temperatur von 210° und nimmt auch Verunreinigungen auf (L. PAUL, l. c.).

Andere Bildungsweisen der Base, so Erhitzen von p-Aminobenzyl-p-toluidin mit Schwefel (*M. L. B., D. R. P.* 104230), von p-Toluidin mit schwefliger Säure oder Bisulfiten (PICK, LANGE & Co., *D. R. P.* 52509), kommen für eine Fabrikation nicht in Betracht.

Es sei erwähnt, daß man unter Umständen, wenn man nämlich 2 *Mol.* p-Toluidin mit 2 *Mol.* Schwefel zusammenbringt, ein viertes geschwefeltes Produkt, die Chrominbase, $C_{28}H_{18}N_4S_3$ (*Kalle, D. R. P.* 61204), erhält. Man erhitzt 100 Tl. p-Toluidin mit 27 Tl. Schwefel 8 h auf 220° und dann allmählich auf 250°. Nach etwa 20 h entwickelt die Masse keinen Schwefelwasserstoff mehr. Die Chrominbase ist in Alkohol spurenweise mit grüner Fluorescenz löslich, sie läßt sich methylieren. Das Natriumsalz ihrer Sulfosäure, Chromin G genannt, ist wohl nie in den Handel gekommen (*Fierz*).

Dehydrothiotoluidin kann durch Destillation oder Umkrystallisieren aus Amylalkohol völlig gereinigt werden. Es krystallisiert aus Amylalkohol in glänzenden, gelblichen, irisierenden Nadeln vom *Schmelzp.* 191°, die bei 434° und 766 *mm* Druck fast unzersetzt destillieren. Sie lösen sich in 20000 Tl. kochendem Wasser, sehr leicht in Essigsäure, ziemlich in heißem Amylalkohol, weniger in heißem Alkohol, mäßig in Benzol und Äther. Die meisten Lösungen zeigen schön violettblaue Fluorescenz. In Salzsäure löst sich die Base orangefarben zu einem Dichlorhydrat. Zusatz von Wasser scheidet einen gelben Niederschlag des Monochlorhydrats ab. Auf der Haut ruft Dehydrothiotoluidin wie viele schwefelhaltigen Körper ekzemartige Entzündungen hervor. Man kann den durch sie verursachten Schmerz durch Waschen mit heißem Wasser oder mit 2%iger Phenollösung mildern (R. F. HUNTER, *Journ. chem. Soc. London* **127**, 911 [1925]). Dehydrothiotoluidin gibt eine Acetylverbindung vom *Schmelzp.* 227° (R. ANSCHÜTZ und G. SCHULTZ, *B.* **22**, 582 [1889]) und läßt sich diazotieren. Die Diazoverbindung löst sich leicht mit gelber Farbe in Wasser und zeichnet sich durch große Beständigkeit aus. Beim Erhitzen mit Schwefel gibt Dehydrothiotoluidin die Primulinbase, in der Kalischmelze 4-Amino-thiokresol-(3) und Aminobenzoesäure. Dehydrothiotoluidin ist jetzt der wertvollere Bestandteil der Schwefelschmelze des p-Toluidins, während Primulin Nebenprodukt ist, das kaum noch Absatz findet. Zu Beginn der Fabrikation lagen die Verhältnisse gerade umgekehrt.

Das Trimethylammoniumchlorid der Base (*Cassella, D. R. P.* 51738), erfunden von J. ROSENHECK 1888, färbt Wolle, Seide und tannierte Baumwolle leicht und rein gelb an, Seide mit schön grüner Fluorescenz. Es kommt als Thioflavin T, Methylengelb H, Rhodulingelb T in den Handel. Von Wichtigkeit sind ferner die Azofarbstoffe der Verbindung, deren Darstellung in den Patenten 69265, 73251, 73349, 74059, 74060, 88846, 92708, 96768 (*Bayer*) und 100781 (*M. L. B.*) beschrieben ist. Mit α-Naphthol-ε-disulfosäure entsteht das aus dem Handel zurückgezogene Erika 2 GN (*Agfa*), mit α-Naphtholdisulfosäure Sch. Geranin BB (*I. G.*), mit 1-Naphthol-3-sulfosäure Geranin G (*I. G.*), mit 1,8 Dioxynaphthalin-4-sulfosäure Brillantgeranin (*I. G.*), mit 1-Naphthol-8-chlor-3,6-disulfosäure Diaminrosa R extra (*I. G.*), identisch mit Dianilrosa BD (*I. G.*), mit R-Salz schließlich das nicht mehr im Handel befindliche Thiorubin (DAHL & Co.). Über Azofarbstoffe aus Dehydrothiotoluidin und o-Kresotinsäureanilid s. F. S. BEATTIE und C. TÖPLER (Amer. Dyestuff Reporter **16**, 401 [1927]). Über Derivate, insbesondere Azofarbstoffe aus Dehydrothiotoluidin, s. auch R. F. HUNTER (*Chem. News.* **128**, 8, 18, 54, 131, 260, 278 [1924]).

Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure, $C_{14}H_9NS(NH_2)SO_3H$. Ein großer Teil des Dehydrothio-p-toluidins wird auf seine Sulfosäure verarbeitet, welche wertvolle

Azofarbstoffe liefert. Man geht zu ihrer Darstellung von der Rohschmelze aus, deren Gewinnung oben beschrieben wurde. Die Trennung der Säure von der gleichzeitig gebildeten Primulinsulfosäure erfolgt durch die Ammoniumsalze nach dem *D. R. P.* 92011 von *Kalle*. Das Salz der Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure ist in Wasser schwer, das der Primulinsulfosäure leicht löslich (vgl. JANSEN, l. c.).

Zur Sulfurierung im kleinen trägt man 100 *g* der Schmelze mit einem Zusatz von 1% calcinierter Soda, der die Bildung von Klumpen verhindert, in 300 *g* Monohydrat ein, kühlt auf 25° ab und tropft in etwa 1 h 200 *g* Oleum mit 66% SO_3 hinzu, die Temperatur unter 30° haltend. Nach 5stündigem Rühren geht man auf 40° und erwärmt noch mindestens 10 h, um vollständige Sulfurierung zu erzielen. Dann gießt man die Lösung auf ein Gemisch von 500 *g* Eis und 500 *g* Wasser, filtriert die Sulfosäure ab und wäscht sie gut aus. Den erhaltenen Preßkuchen löst man mit 50 *g* 30%igem Ammoniak in etwa 800 *g* Wasser und stellt die Lösung auf 80° und 1200 cm^3. Innerhalb zweier Tage scheidet sich das Ammoniumsalz der Dehydrothiotoluidinsulfosäure ab. Ausbeute etwa 25 *g*. (Aus der Mutterlauge fällt man mit 15% Kochsalz in der Hitze das Natriumsalz der Primulinsulfosäure – etwa 80 *g* – aus.) Eine Trennung der beiden Sulfosäuren erzielt man auch, wenn man sie in dem 20fachen *Vol.* Wasser mit der nötigen Menge Natronlauge löst und mit so viel Kochsalz versetzt, daß eine 8%ige Salzlösung entsteht. Filtriert man dann bei 75°, so bleibt das Natriumsalz der Primulinsulfosäure ungelöst. Das Salz der Dehydrothiotoluidinsulfosäure wird aus dem Filtrat mit Kochsalz gefällt.

Das Arbeiten im großen ist von JANSEN (l. c.) ebenfalls beschrieben und fast völlig identisch mit obiger Vorschrift, nur sind die von ihm erzielten Ausbeuten etwas besser.

Die aus ihrem Salz in üblicher Weise freigemachte Sulfosäure krystallisiert mit 1 *Mol.* Wasser in kleinen gelben Nadeln, mit 2 *Mol.* Wasser in orangefarbenen Blättern. Sie löst sich nicht in kaltem, schwer in heißem Wasser. Die Salze sind farblos und in Wasser mit violettblauer Fluorescenz ziemlich löslich. Sie haften nicht auf Baumwolle. Die Diazoverbindung der Sulfosäure bildet einen gelben Niederschlag, der gegen kochendes Wasser außerordentlich beständig ist. Die Methylgruppe der acetylierten Säure kann leicht zu Carboxyl oxydiert werden (*Bayer, D. R. P.* 277 395).

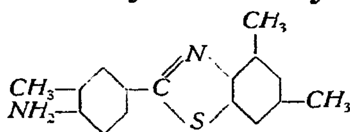
Azofarbstoffe aus Dehydrothiotoluidinsulfosäure: Durch Kombination mit m-Phenylendiamin entsteht das schon von GREEN 1887 erfundene, nicht patentierte Alkalibraun (Benzobraun SR, *Bayer*), mit β-Naphthol das Clayton-Tuchrot, mit α-Naphtholsulfosäure (NEVILLE-WINTHER) Rosophenin 10 B, identisch mit Thiazinrot R (*I. G.*) und Chicagorot, mit β-Naphtholsulfosäure S Titanrosa 3 B = Thiazinrot GN (*I. G.*) und ähnliche Marken, mit der Dehydrothiotoluidinsulfosäure selbst eine Diazoaminoverbindung, das Clayton-Gelb, auch Thiazolgelb, Mimosa, Oxydamingelb, Naphthaminreingelb G genannt, ein trotz seiner Unechtheit in größtem Maßstabe dargestelltes Produkt, mit Salicylsäure Oriolgelb (*Geigy*) = Baumwollgelb R (*I. G.*) oder Alkaligelb, mit m-Phenylendiamin, das man zugleich mit Diazonaphthionsäure kuppelt, Terrakotta F (*Geigy*) u. s. w. Durch Einwirkung von Ammoniak auf die Diazoverbindung der Dehydrothiotoluidin-p-sulfosäure gewinnt man Mimosa (*Geigy*). Thioflavin S enthält die Sulfosäure des obenerwähnten Thioflavins (*Cassella, D. R. P.* 55333). Oxydiert man die alkalische Lösung der Dehydrothiotoluidinsulfosäure mit Natriumhypochlorit (oder Ferricyankalium, *Bayer, D. R. P.* 65402), so entstehen Farbstoffe, welche sich nicht mehr diazotieren lassen, also wohl Azofarbstoffe, gebildet aus 2 *Mol.* der Säure, darstellen und sehr echt gegen Alkali, Säuren, Chlor, Licht u. s. w. sind. Sie färben ungebeizte Baumwolle lebhaft gelb, werden von zahlreichen Fabriken in den Handel gebracht (Naphthamingelb NN, Chloramingelb, Oxyphenine Gold, Diaminechtgelb, Thiophosphin, Direktechtgelb, Columbiagelb, Chlorophosphin, Oxydianilgelb, Vigoureuxgelb, Direct Fast Yellow, Triazolechtgelb) und stellen neben Claytongelb (s. o.) das wichtigste Produkt der Gruppe dar. Behandelt man ein Gemisch von Dehydrothiotoluidinsulfosäure und p-Nitrotoluolsulfosäure mit heißer Alkalilauge, so erhält man einen gelben Stilbenfarbstoff komplizierter Natur, das Curcuphenin (*Clayton, D. R. P.* 99575, 100 421; GREEN, *Proceed. Chem. Soc.* **20**, 184, [1904]; *Journ. chem. Soc. London* 85, 1425 [1904]), welches Baumwolle direkt anfärbt. Verwandte Farbstoffe sind Chlorophenin und Diphenylechtgelb. In die Aminogruppe der Dehydrothiotoluidinsulfosäure kann man die m- oder p-Nitrobenzoylgruppe einführen. Die reduzierte Verbindung läßt sich auf der Faser diazotieren und mit Naphthol kuppeln. Man erzeugt so klare, waschechte Orangetöne (*Bayer, D. R. P.* 163 040).

Über Azofarbstoffe s. ferner R. F. HUNTER, *Chem. News* **129**, 37 [1924].

Über die Verwendung der Sulfosäure zur Erzeugung photographischer Bilder s. A. G. GREEN, C. F. CROSS und E. J. BEVAN, *D. R. P.* 56606.

Analyse der Sulfosäure: H. LEE und D. O. JONES, *Ind. engin. Chem.* **16**, 930; *Chem. Ztrlbl.* **1925**, I, 137.

Dehydrothio-m-xylidin ist ein höheres Homologes des Dehydrothio-p-toluidins. Die Base entsteht neben einer isomeren (s. S. 557), wenn man 6 Tl. m-Xylidin mit 1 Tl. Schwefel auf 180–200° erhitzt, solange noch Schwefelwasserstoff entweicht (*Cassella, D. R. P.* 51738; L. PAUL, *Ztschr. angew. Chem.* **9**, 679 [1896]; R. ANSCHÜTZ und G. SCHULTZ, *B.* 22, 582 [1889]; *B.* 58, 64 [1925]). Nach Entfernung des überschüssigen Xylidins behandelt man das Gemisch der beiden geschwefelten



Basen mit Salzsäure (20° *Bé*), in der sich die Isoverbindung nicht löst. Die Base liefert substantive Azofarbstoffe. Zur Herstellung von Azofarbstoffen bedient man sich des Sulfats, das in Pastenform mit etwa 28–30% Trockengehalt verwendet wird.

Die Base krystallisiert aus Alkohol in Prismen vom *Schmelzp.* 107°; Kp_{13-14} 282–240°. Sie ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem. Ihr Acetylderivat schmilzt bei 227°. Die Kalischmelze liefert Aminothioxylenol und p-Aminotoluylsäure. Von den Azofarbstoffen, die sich vom Dehydrothio-m-xylidin ableiten, sind die wichtigsten das Salmrot, mit β-Naphthylamindisulfosäure R erhalten, Erika B extra (Erika Z extra (*Agfa, D. R. P.* 63951) aus α-Naphthol-ε-disulfosäure, und Erika G extra aus 2-Naphthol-6,8-disulfosäure (γ-Säure; *Agfa*), alle 3 von G. SCHULTZ zuerst dargestellt, ferner Brillantgeranin B, 2 BN, 3 B (*Bayer*), aus 8-Äthoxy-1-naphthol-5-sulfosäure. Andere Farbstoffe werden in folgenden Patenten beschrieben: 69265, 73251, 73349, 74059, 74060, 83523, 88846, 92708, 96768 (*Bayer*); 63951, 68047 (*Agfa*); 113 892 (*Ciba*); 100 781 (*M. L. B.*). Kupplung mit o-Kresotinsäureanilid s. F. S. BEATTIE und C. TÖPLER, Amer. Dyestuff Reporter **16**, 401 [1927].

Die Sulfosäure bildet einen braungelben Niederschlag. Von ihren Azofarbstoffen ist keiner im Handel, s. *D. R. P.* 65230 (*Agfa*), 61742 (DAHL & CO.), 98761 (*M. L. B.*). Die Oxydation der Säure führt zu gelben Farbstoffen (*Bayer, D. R. P.* 65402); ihre Alkylierung s. *Cassella, D. R. P.* 55333.

Isodehydrothio-m-xylidin wird als Chlorhydrat bei der Darstellung (s. S. 556) erhalten.

CH_3 — N — C — NH_2 — S — CH_3 — CH_3

Zur Herstellung von Azofarbstoffen muß es in das Sulfat verwandelt werden, indem man es noch feucht in die doppelte Menge *konz.* Schwefelsäure einträgt und die erhaltene Lösung in Eiswasser gießt. Die Base krystallisiert in gelben Nadeln vom *Schmelzp.* 121°. Sie ist in Wasser unlöslich, in den meisten organischen Solvenzien löslich. Die Kalischmelze liefert Aminothioxylenol und o-Aminotoluylsäure, die Acetylverbindung der Base schmilzt bei 198° (G. SCHULTZ und M. TICHOMIROFF, *Journ. prakt. Chem.* **65**, 150 [1902]). Die Azofarbstoffe färben Baumwolle nicht direkt an (vgl. R. ANSCHÜTZ und G. SCHULTZ, *B.* **58**, 64 [1925]). Im Handel war das mit β-Naphtholsulfosäure S erhaltene Eminrot (*Agfa*).

Über die Baumwollaffinität von Derivaten des Dehydrothiotoluidins, seiner Sulfosäure und des Primulins s. P. RUGGLI und S. M. PESTALOZZI, *Helv. chim. Acta* **9**, 364 [1926].

Literatur: R. JANSEN, *Ztschr. Farbenind.* **12**, 215 [1913] sowie *Fierz.* – FIERZ, Farbenchemie. Berlin 1924. *G. Cohn.*

Dekalin s. Naphthalinabkömmlinge.

Dekapieren bedeutet ein Verfahren, Metalle von anhaftenden Oxydschichten durch Eintauchen in Säuren oder andere Chemikalien zu befreien (s. Eisenbeizung und Metallätzung, Metallüberzüge).

Dekuge s. Quarzglas.

Delegon (*I. G.*), Stäbchen mit 10% Protargol und 1% p-Oxyphenyläthylamin zur Behandlung der weiblichen Gonorrhöe. *Dohrn.*

Deltametall ist ein Sonder-Messing (s. Messing), also eine Legierung auf der Grundlage Zink-Kupfer, u. zw. mit einem Zusatz von Eisen und Mangan, der die Festigkeitseigenschaften erheblich verbessert. Es enthält außerdem meist etwas Blei und Spuren Phosphor (von der Desoxydation mit Phosphor-Kupfer). Die Zusammensetzung schwankt etwa in folgenden Grenzen:

Cu 55–56%, *Zn* 40–43%, *Fe* etwa 1%, *Mn* bis 1,5%, *Pb* bis 2%.

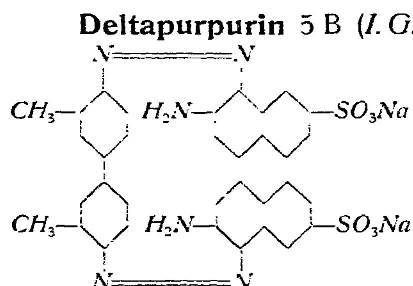
Deltametall wird als Formguß und geschmiedet bzw. gepreßt verwendet; die Festigkeitseigenschaften schwanken je nach Zusammensetzung und Verarbeitung mit dem Verwendungszweck, wie folgende Zahlentafel erkennen läßt:

Verwendungszweck	Art	Zugfestigkeit *kg/mm²*	Streckgrenze *kg/mm²*	Dehnung *%*
Preßzylinder, Ventilsitze, Triebräder und andere Stücke hoher Härte .	Sandguß	60,2	29,5	12
Desgleichen	gepreßt	68,8	31,8	21,8
Guß- und Schmiedestücke hoher Dehnung	Sandguß	38,1	12,9	36,4
Desgleichen	geschmiedet	44,3	16,9	36,2
Desgleichen	gepreßt	45,0	16,5	31,4

E. H. Schulz.

Deltamin (VERTRIEBSGES. KOSMETISCH-PHARMAZEUT. PRÄPARATE, Berlin), Mischung von 0,2 Pyramidon, 0,3 Atophan und 0,1 Codeinphosphat. Antineuralgicum. Tabletten.
Dohrn.

Deltapurpurin 5 B (*I. G., Levinstein, Sandoz*), 1866 von WEINBERG erfunden, ist der substantive Disazofarbstoff aus Tolidin und 2 *Mol.* 2-Naphthylamin-7-sulfosäure (F). *D. R. P.* 42021, 48074 (*Friedländer* **1**, 479; **2**, 381). Rotbraunes Pulver, färbt ein säureechtes Rot auf ungebeizte Baumwolle und ist auch in der Wollfärberei wegen guter Walk- und Schwefelechtheit im Gebrauch. *Ristenpart.*



Demijohn ist eigentlich ein spanisches Branntweinmaß, welches 2½—3 alten englischen Weingallonen oder rund 10 *l* entspricht. Der Name wird auch allgemein übertragen auf Flaschen verschiedenen Inhalts aus grünem Glase, die zum Schutz mit Weiden umflochten sind und in den größeren Stücken noch eine Stroheinlage zwischen Glas und Geflecht besitzen.

Denaturieren (Vergällen) bedeutet ein Verfahren, um an sich genießbare Stoffe für den menschlichen Genuß ungeeignet zu machen. Es wird namentlich angewendet auf Kochsalz (s. Natriumchlorid) und Spiritus (s. Äthylalkohol, Bd. **I**, 742).

Denitrieranlagen. Beim Nitrieren organischer Körper mittels eines Gemisches von Schwefel- und Salpetersäure muß ein Überschuß von diesem genommen werden, der die Abfallsäure bildet. Außerdem enthält diese das bei der Reaktion entstandene Wasser und gelöste und ungelöste organische Substanzen, soweit sie nicht durch Absetzen oder in anderer Weise entfernt werden können.

Folgende Zusammensetzung der Abfallsäuren wird von GUTTMANN (Industrie der Explosivstoffe, **1895**, 466) angegeben:

Bei Darstellung von	HNO_3	H_2SO_4	H_2O
1. Nitroglycerin	10	70	20
2. Schießbaumwolle	10	80	10
3. Nitrobenzol, Nitronaphthalin, Pikrinsäure	1	65	34

Das Denitrieren bezweckt nicht nur, die beiden Säuren gesondert zu gewinnen, sondern auch in solcher Form, daß sie vollwertige, verkaufsfähige Ware werden, selbstverständlich mit geringstem Aufwand von Apparatur, Material und Arbeit. Die Abfallsäure der letzten Zusammensetzung läßt sich nicht auf Salpetersäure hin verarbeiten; sie wird gewöhnlich an die Schwefelsäurefabriken abgegeben, wo ihre Salpetersäure durch die schweflige Säure der Röstgase in Form von Stickstoffoxyden in Freiheit gesetzt wird, während das Wasser verdampft und Schwefelsäure von 60° *Bé* gewonnen wird. Die Säure der zweiten Zusammensetzung dient meist zur Gewinnung von Salpetersäure als Zusatz zu dem Gemisch von Schwefelsäure und Chilesalpeter; die Salpetersäure wird also durch Destillation freigemacht. Man hat überhaupt versucht, wahrscheinlich angeregt durch den großen Abstand der Siedepunkte, die Destillation als Trennungsmittel zu benutzen (EROUARD, *D. R. P.* 62714; CHARDONNET, *D. R. P.* 56655; UEBEL, *D. R. P.* 210 803; s. auch BÖCKMANN, Die Explosivstoffe **1895**, 222), aber die Erfolge waren nicht befriedigend. FRISCHER (*D. R. P.* 307 613 und 343 146) verwendet für die Trennung durch Destillation einen mit bis zum Säureniveau ansteigendem Bodenablauf versehenen Kessel, in den er ständig das Säuregemisch eintreten läßt, wobei Salpetersäuredämpfe abdestillieren, welche im Gegenstrom über das zufließende Säuregemisch hinweggeleitet werden, während unten die salpetersäurefreie Schwefelsäure zusammen mit dem ursprünglich vorhandenen Wasser der Salpetersäure abläuft. Durch das Überleiten der Salpetersäuredämpfe über das Gemisch wird nicht nur dieses vorgewärmt

und Heizmaterial gespart, sondern auch die Salpetersäure konzentrierter erhalten. Einfacher in der Apparatur sind die Verfahren, mittels Durchleitens von Dampf oder Luft oder einem Gemisch beider die beiden Säuren zu trennen. HIRSCH (*D. R. P.* 46096) benutzt hierfür einen Schlangenkühler, der auf 150° gehalten wird; die Abfallsäure wird oben aufgegeben und unten Luft eingeführt; die abfließende Schwefelsäure muß weiter konzentriert werden. *Griesheim* (*D. R. P.* 59099) erhitzt die Abfallsäure in einem Sammelgefäß auf 60—80° und leitet Luft oder andere Gase ein. Die entweichenden Dämpfe werden in einem Rückflußkühler gefangen.

Um möglichst hochkonzentrierte Salpetersäure zu gewinnen, denitriert die *BASF* (*D. R. P.* 302 411) das Säuregemisch in zwei Phasen, indem zunächst nur so viel Dampf zugeführt wird, daß hochkonzentrierte Salpetersäure abdestilliert, während sodann mit reichlicherem Dampfzusatz der Rest der Salpetersäure aus der Schwefelsäure ausgetrieben wird. *Bayer* (*D. R. P.* 297 903) erhält beinahe sämtliche Salpetersäure in 95—96%iger Form dadurch, daß das Salpetersäure-Schwefelsäure-Gemisch in einem Kessel mit Dampf und Luft behandelt wird und die entweichenden Salpetersäuredämpfe im Gegenstrom in einem kleinen Turm mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet werden, die dann in den Kessel miteinläuft. Von der Trockensäure wird nur so viel zugeführt, daß in der verdünnten Schwefelsäure keine Salpetersäure zurückbleibt. Die Salpetersäure wird hinter dem Trockenturm hochprozentig aufgefangen. Erhält z. B. ein Kessel von 10 m^3 Inhalt 10 000 *kg* Säuregemisch von 55% H_2SO_4 und 20% HNO_3 und werden allmählich 600 *kg* Dampf und 5000 m^3 Luft eingeblasen, wozu noch 2500 *kg* einer 80%igen Schwefelsäure aus dem Trockenturm kommen, so erhält man 2050 *kg* 96%ige Salpetersäure, und zurückbleiben 11 000 *kg* fast salpetersäurefreie 68%ige Schwefelsäure. Das Verfahren kann auch kontinuierlich gestaltet werden.

Die beiden Verfahren der Destillation und des Dampf-Luft-Einleitens haben zur Verwendung von Türmen geführt, die mit widerstandsfähigem Material ausgesetzt sind und mit der zu denitrierenden Säure berieselt werden, während Dampf und Luft im unteren Teil zugeführt werden. Nach GUTTMANN (Industrie der Explosivstoffe **1895**, 466) lassen sich die Abfallsäuren der Nitroglycerin- und Schießbaumwolledarstellung leicht in dieser Weise denitrieren; die Schwefelsäure verläßt den Turm 56° *Bé* stark, etwas dunkelgefärbt durch die organischen Stoffe, während die Salpetersäure in den Kondensationsanlagen, die sich an den Turm anschließen, 38—40° *Bé* stark, noch ½% Untersalpetersäure enthaltend, gewonnen wird. Einen weiteren Fortschritt hat die Anwendung von überhitztem Dampf und Luft gebracht (EVERS, *D. R. P.* 182 216). Die Denitrierung findet hier in Türmen statt, die durch durchlochte Böden in einzelne Kammern geteilt und mit besonderen Mischvorrichtungen (*D. R. P.* 145 743) für die herabfließende Säure und aufwärtssteigende Gase versehen sind. Die Zuführung des überhitzten Dampfes erfolgt im unteren Turmteil in größerer Menge als im oberen Teil, damit die Abscheidung der Salpetersäure aus dem Gemisch erleichtert und die Kondensation begünstigt wird. Diese wird noch durch den Einbau von Rohrbündeln mit abgebogenen Enden (EVERS, *D. R. P.* 151 723) gefördert, wodurch die Gasteile von innen nach außen und umgekehrt geführt werden. Ein weiterer Vorteil des EVERSschen Verfahrens ist die Gewinnung einer Schwefelsäure von 60° *Bé* sowie einer Salpetersäure von 42° *Bé*. Hierbei enthält die Schwefelsäure keine Nitrose mehr, während die Salpetersäure nur Spuren von Schwefelsäure bei höchstens 0,3% Nitrogehalt aufweist. Die Verluste von Säure sind höchst unbedeutend, nämlich nur 0,1% Schwefelsäure und 0,2% Salpetersäure. Der Kohlenverbrauch ist etwa 5% vom Gewicht der Abfallsäure der Sprengstoffabriken; er dient zur Überhitzung des Dampfes und der Luft, doch wird auch die Hitze der ablaufenden denitrierten Säure (170°) zum Anwärmen der Luft mitverwendet.

Einen besonderen Denitrierturm (Denitrierkolonne) haben FRISCHER und DREES im *D. R. P.* 323 474 beschrieben. Der Turm, aus hitze- und säurebeständigem

Material hergestellt, wird nicht nur durch flüssigkeitsdurchlässige Böden in mehrere übereinanderliegende und miteinander verbundene Kammern geteilt, sondern diese selbst auch noch durch senkrechte Scheidewände mit abwechselnd oberen und unteren Gasdurchtritten in mehrere Abteilungen, so daß das Gas gezwungen wird, einen möglichst langen Zickzackweg innerhalb jeder Etage und somit auch während des Durchgangs durch den gesamten Turm zurückzulegen und dadurch nicht nur eine ständige Gasmischung hervorzurufen, sondern auch sich mit der herabrieselnden Flüssigkeit möglichst intensiv zu mischen und somit die Leistungsfähigkeit des Turmes zu steigern.

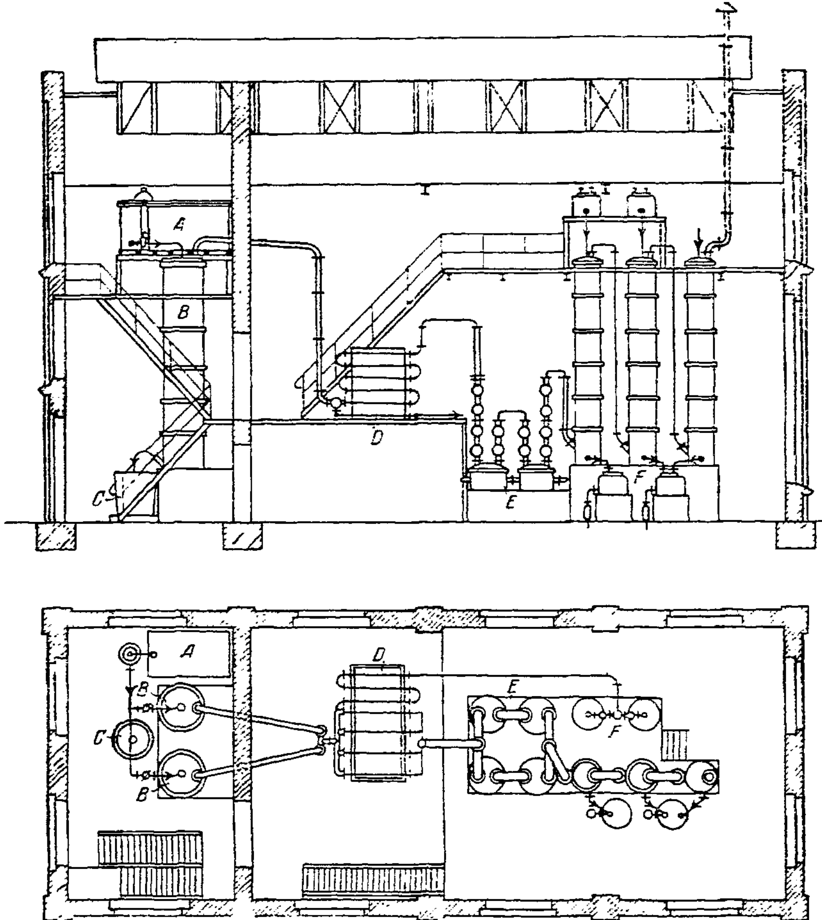


Abb. 167. FRISCHERsche Denitrieranlage.
A Vorratsbehälter; *B* Denitriertürme; *C* Kühler; *D* Rohrkühler; *E* Luftkühler; *F* Türme.

Die FRISCHERsche Denitrieranlage ist in Abb. 167 im Längsschnitt und Grundriß erläutert. Das Salpetersäure-Schwefelsäure-Gemisch wird aus dem Behälter *A* in zwei parallele Denitriertürme *B* nach obiger Beschreibung eingeführt, worin die Behandlung mit gewöhnlichem, trockenem Dampf von 2–3 *Atm.* ohne Überhitzung und ohne Anwendung überhitzter Luft stattfindet. Die ausfließende Schwefelsäure gelangt in den Kühler *C*, die oben austretenden Dämpfe aber in den Rohrkühler *D*, der aus Ferrosilicium oder V2A-Stahl besteht. Daran schließt sich eine Luftkühlung *E*, gebildet durch senkrechte kugelförmige Rohre mit angesetzten Behältern zum Auffangen des Kondensats. Die nicht kondensierten Teile werden in bekannter Weise in Türmen *F* unter Behandlung mit Wasser oder verdünnter Salpetersäure aufgefangen.

Die beschriebene Anlage ermöglicht die Verarbeitung von Abfallsäure der Nitroglycerin- und Nitrocelluloseherstellung, wobei die stets in entsprechenden Mengen vorhandenen Nitroprodukte durch Verseifung gespalten werden, ist aber auch für die Abfallsäure von Pikrinsäure und insbesondere von Di- und Trinitrotoluol durchaus geeignet, die innerhalb der Denitrierkolonne *B* nicht verseift werden und

gewöhnlich Verstopfungen hervorrufen. Diese Produkte können bei der beschriebenen Anlage ohne Betriebsstörung aus der Apparatur herausgenommen werden, doch muß dann der Rohrkühler *D* ausgeschaltet werden. Eine Denitrierkolonne *B* von 5—7 *m* Höhe und 0,7—0,8 *m* ⌀ gibt eine Leistung von 50—70 *t* Abfallsäure in 24^h. Die Salpetersäure wird unmittelbar hell und konzentriert erhalten, die Schwefelsäure bis 66° *Bé* konzentriert, falls eine entsprechende Konzentrationsanlage dahinter geschaltet wird.

Die Denitrieranlage besteht, soweit Salpetersäure als Flüssigkeit oder in Dampfform vorhanden ist, aus Steinzeug. Dieses hat aber nur eine begrenzte Widerstandsfähigkeit gegenüber hoher Temperatur. Es ist daher eine weitere Verbesserung des Denitrierverfahrens durch die Verwendung von Vitreosil (Quarzglas) anstatt des Steinzeugs geschaffen worden.

Die Abb. 168 stellt eine Vitreosil-Denitrieranlage dar, deren Einfachheit ohne weiteres einleuchtet (POHL, *Ztschr. angew. Chem.* **1912**, 1853; s. auch HAMOR, *Chem.-Ztg.* **1913**, Rep. 225).

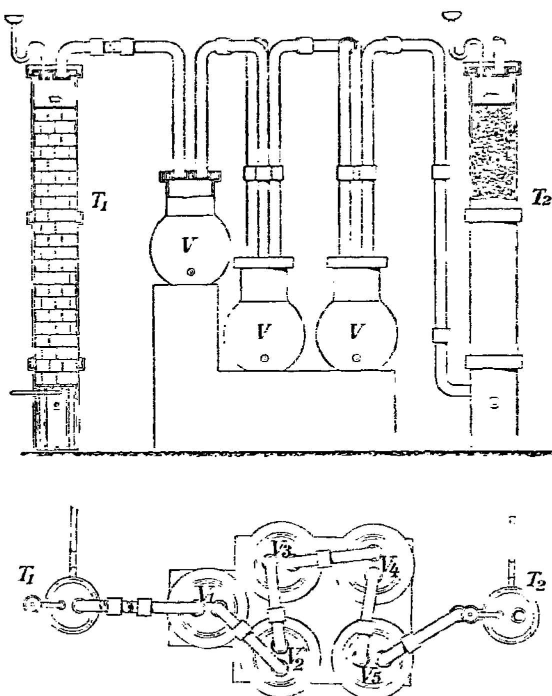


Abb. 168. Vitreosil-Denitrieranlage.

T_1 ist ein aus 3 Teilen zusammengesetzter Turm von 2,3 *m* Höhe und 0,25 *m* lichter Weite aus Vitreosil, wovon der unterste als Behälter für die ablaufende Schwefelsäure sowie zum Einleiten des auf 200° überhitzten Dampfes dient. Die beiden oberen Teile sind mit Quarzringen gefüllt zur möglichsten Ausbreitung der Säure, die unterhalb der Decke verteilt wird. Die entweichenden Gase werden in 5 Vitreosiltöpfen V_{1-5} von je 75 *l* Inhalt sowie damit verbundenen Standrohren abgekühlt und aufgefangen und endlich in einem zweiten Vitreosilturm T_2, der mit Quarzabfällen angefüllt ist und mit verdünnter Salpetersäure berieselt wird, vollständig niedergeschlagen.

Die Anlage denitriert trotz ihrer Kleinheit 8 *t* Abfallsäure mit 5% Salpetersäure in 24^h. Infolge der gedrungenen Anordnung und vor allen Dingen infolge ihrer geringen Höhe kann sie oberhalb einer weiteren Konzentrationsanlage — falls stärkere Säure als 60° *Bé* gewonnen werden soll — aufgestellt werden und erspart damit Arbeit und Kohle. In der Neuzeit hat man mit Vorteil die säurebeständigen Metalllegierungen, wie Ferrosilicium und V2A-Stahl und Abarten desselben, in Verwendung genommen und dadurch die Leistungsfähigkeit bedeutend steigern können.

Ältere Denitrierverfahren sind in LUNGEs Handbuch der Schwefelsäurefabrikation **1916**, II, 864 ff., angegeben. Betreffs Analyse der Mischsäure und Abfallsäure s. auch MIHR, *Chem.-Ztg.* **1907**, 325. *H. Rabe.*

Densimeter (Dichtigkeitsmesser, abgekürzt D) nennt E. FLEISCHER (*Dinglers polytechn. Journ.* **222**, 159) Aräometer (s. d. Bd. **I**, 57), deren Gradteilung den beiden ersten Dezimalstellen hinter dem Komma der das *spez. Gew.* darstellenden Zahl entspricht. Dies gilt für Flüssigkeiten, die schwerer und leichter als Wasser sind. Bei ersteren bedeutet demnach 0° D 1,00 *spez. Gew.*, 12° D 1,12 *spez. Gew.*, $84^3/_4$° D 1,8475 *spez. Gew.*, 100° D 2,00 *spez. Gew.* u. s. w.; bei letzteren bedeutet $75^1/_2$° D 0,755 *spez. Gew.*, 100° D 1,00 *spez. Gew.* u. s. w. Trotz der Verschiedenheit der Grundzahl — in den angeführten Beispielen 1 und 0 — kann ein Irrtum nicht vorkommen, da diese jedem Techniker geläufig ist. Die Densimetergradteilung erleichtert die Betriebs-

führung, für welche sie in erster Reihe bestimmt ist, in hohem Maße, da sie sich im Gegensatz zu den Gradteilungen von BAUMÉ, CARTIER, BECK und TRALLES eng an das *spez. Gew.* anlehnt. *H. Rabe.*

Dephlegmatoren s. Destillation (Bd. **III**, 598, sowie Bd. **I**, 721).

Depolarisation, chemische oder physikalische Vorgänge, welche die elektrochemische Polarisation verkleinern. S. Polarisation. *Danneel.*

Depressin (LABOSCHIN, A. G., Berlin), eine Vaccine aus Colibacillen zur intramuskulären Injektion bei hohem Blutdruck. *Dohrn.*

Dermaprotin (H. ROSENBERG, Freiburg i. Br.), Gemisch aus spezifischen und unspezifischen Reizkörpern (ätherische Öle, Casein, Bakterieneiweiß). Anwendung percutan bei unspezifischer Eiweißtherapie. *Dohrn.*

Dermatol, $BiC_7H_7O_7$, basisches Wismutsalz der Gallussäure, gelbes, in Wasser unlösliches Pulver. Antisepticum und Antidiarrhoicum.

Zur Herstellung werden 3 Tl. Wismutnitrat in 12 Tl. 30%iger Essigsäure gelöst, mit 8 Tl. Wasser verdünnt, auf 40° erwärmt, mit einer 70° warmen Lösung von 1,2 Tl. Gallussäure in 10 Tl. Wasser versetzt und der gelbe Niederschlag neutral gewaschen. S. auch *Chem. Ztrlbl.* 1928, II, 2353. *Dohrn.*

Desaggregatoren, Desintegratoren, s. Zerkleinerungsapparate.

Desencin (*I. G.*), Mischung aus p-Jodäthoxybenzoesäurebenzylester und Pseudosulfimidbenzoesäureazid ist ein hypotonisch und spasmolytisch wirkendes Jodpräparat (31,6% Jod).

Der Benzylester wird nach *D. R. P.* 412 699 dargestellt, indem der p-Chloräthoxybenzoesäurebenzylester (aus p-Chloräthoxybenzoylchlorid und Benzylalkohol) mit Jodnatrium in Acetonlösung erhitzt wird.

Weißes, krystallinisches Pulver, fast unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol, Äther und Chloroform. Tabletten zu 0,5 *g*. Anwendung bei hohem Blutdruck und Nierenerkrankungen. *Dohrn.*

Desinfektion und Desinfektionsmittel. Die heutige Lehre der Desinfektion stützt sich auf die grundlegenden Arbeiten ROBERT KOCHS (Mitt. Kaiserl. Gesundheits-Amt **1881**, 243). Nach ihm wird unter Desinfektion die Vernichtung krankheiterregender Bakterien und ihrer Dauerformen (Sporen) verstanden, so daß diese auf zusagendem Nährsubstrat keine Entwicklung mehr zeigen. Hand in Hand mit der Desinfektion, mit dieser aber nicht zu verwechseln, geht die Antisepsis oder Entwicklungshemmung. Diese bedeutet nur eine vorübergehende Unterbrechung der Lebensfunktionen, d. h. die Bakterien vermehren sich so lange nicht, als sie und das Nährsubstrat, auf dem sie sich befinden, unter dem Einfluß des wirksamen Mittels stehen.

In erweitertem Sinne verstehen wir heute unter Desinfektion auch die Abtötung aller tierischen Parasiten, die bei Mensch und Tier Krankheitszustände erzeugen. Die Bekämpfung der Pflanzenkrankheiten (s. Schädlingsbekämpfung) und die Desinfektion in Gewerbebetrieben, besonders im Gärungsgewerbe, die vielfach mit ähnlichen Mitteln arbeiten, wie sie bei der Bekämpfung der menschlichen und tierischen Infektionskrankheiten in Anwendung kommen, bleiben im großen und ganzen in diesem Aufsatz außer Betracht; sie werden nur gelegentlich gestreift.

In der Hauptsache kommen bei den für uns wichtigsten und am meisten zutage tretenden Infektionskrankheiten gewisse Bakterien — Spaltpilze — als Erreger in Frage, kleine, einzellige pflanzliche Gebilde mit körperlichen Dimensionen von ungefähr $^1/_{1000}$ *mm*, die sich durch Teilung vermehren und vielfach eine Eigenbewegung mittels Geißeln aufweisen. Manche Bakterienarten, glücklicherweise nur wenige, bilden bei Mangel an Assimilationsstoffen Dauerformen oder Sporen, die mit einer allen äußeren Einflüssen gegenüber sehr widerstandsfähigen Membran umgeben sind. Andere Infektionskrankheiten, wie Malaria, Syphilis und Schlafkrankheit u. s. w., werden durch Mikroorganismen hervorgerufen, die der niedersten Gruppe der Tierwelt, den Protozoen, zugerechnet werden.

Die Desinfektion bezweckt: 1. bei operativen und sonstigen Eingriffen bei Mensch und Tier in prophylaktischer Weise Infektionen zu vermeiden oder 2. bei vorhandenen Infektionskrankheiten neben einer anderen Hauptmaßregel, der Isolierung, den Arzt und die Umgebung des Kranken vor Infektion zu schützen sowie die Verschleppung von Krankheitsstoffen zu vermeiden. Hierzu ist es wichtig, im ersten Fall zu wissen, mit welchen Infektionen zu rechnen ist, um darnach Maßnahmen zu ergreifen, im zweiten Fall die Ursache, Entstehung und den Verlauf der Infektionskrankheit genau zu kennen und zu wissen, wie und mit welchen Ausscheidungen die Krankheitserreger von dem kranken Individuum abgegeben werden. Stets vor Augen zu halten ist, daß immer der kranke Mensch oder das kranke Tier letzten Endes die Quelle jeder Infektion ist. Die Desinfektion hat am Krankenbett fortwährend zu geschehen. Wir nennen sie fortlaufende Desinfektion. Zum Schluß jeder Infektionskrankheit ist außerdem eine gründliche — die sog. Schlußdesinfektion — vorzunehmen.

Als Infektionsträger kommen je nach der Art der Krankheit Schweiß, Hautschuppen, Eiter, Blut, Sputum, Urin, Faeces, Nasen- und Rachenschleim in Betracht. Von außerordentlicher Bedeutung für die Verbreitung mancher Infektionskrankheiten sind die nicht ans Bett gefesselten Leichtkranken und vor allem die sog. Bacillenträger und Dauerausscheider. Unter Bacillenträgern versteht man Personen, die, ohne selbst zu erkranken, Infektionserreger in ihrem Körper beherbergen. Von Dauerausscheidern spricht man, wenn Genesene nach überstandener Erkrankung noch lange Zeit hindurch Krankheitserreger in ihrem Körper aufweisen und sie fortwährend, meist schubweise, mit ihren Ausscheidungen abgeben, z. B. Cholera- und Typhusbacillen in den Faeces und im Urin, Diphtheriebacillen im Nasenschleim und Rachensekret. Solche Individuen sind zu meiden, sie bilden auf Monate hinaus eine fortwährende Quelle der Infektion für ihre Umgebung. Ähnlich verhält es sich bei anderen Infektionen, wie Schnupfen, Influenza, Genickstarre, Paratyphus, Ruhr. Zu erwähnen wäre noch, daß die Erreger mancher Infektionskrankheiten gelegentlich oder ausschließlich durch Insekten weiterverbreitet werden. Diese Art der Übertragung kann in manchen Fällen eine rein mechanische sein; so können z. B. Ruhr-, Typhus- oder Cholerakeime durch Fliegen, die sich auf die Exkremente kranker Personen gesetzt haben, auf Nahrungsmittel verschleppt werden. In anderen Fällen (Pest, Tularämie, Fleckfieber, Gelbfieber, Malaria, Rückfallfieber, Trypanosomenerkrankungen u. s. w.) findet aber im Organismus der als sog. Zwischenwirte fungierenden Insekten (Flöhe, Zecken, Läuse, Wanzen, Mücken, Fliegen), die durch Saugen das infektiöse Blut kranker Individuen in sich aufnehmen, eine Vermehrung der Erreger statt. Die infizierten Insekten bilden besonders dann, wenn sie, wie z. B. bei der Tularämie, die Infektion durch ihre Eier auf ihre Nachkommenschaft übertragen, naturgemäß einen ständigen Infektionsherd.

Bevor auf die Methoden und Mittel der Desinfektion eingegangen wird, dürften einige geschichtliche Notizen über die Entwicklung der Desinfektion von Interesse sein.

Schon bei den Kulturvölkern des Altertums trat das Bestreben zutage, sich gegen Infektionskrankheiten zu schützen, und es lebten schon damals Männer, die richtig erkannten, daß der kranke Mensch oder das kranke Tier, sowie alles, was mit ihnen in Berührung kommt, die Ursache der weiteren Verbreitung einer Seuche sind. Da man das Wesen der Krankheiten nicht kannte, konnten die Maßnahmen nur prophylaktischer Art sein. Von den Juden wird angenommen, daß sie ihre hygienischen Anschauungen von den Ägyptern und Assyriern übernommen haben. Von ihnen sind Vorschriften über Verseuchung des Wohnbodens, Grundsätze über Wohnungs- und Bauhygiene sowie bereits eine Art Quarantäne bekannt, ferner wurden Sauberkeit am eigenen Körper und das Waschen von Gegenständen, mit denen der Kranke in Berührung gekommen war, als wirksame Abwehrmaßregel gegen venerische Krankheiten erkannt. Griechen und Römer legten auf Reinlichkeit, besonders auf das Bad, großen Wert (das Bad, das dem Fremden bereitet wurde, kann als eine Art Schutzmaßregel aufgefaßt werden); auch erkannten sie schon die Verbreitungsmöglichkeit von Krankheiten durch Trinkwasser und führten großartige Wasserversorgungs- sowie Kanalisationsanlagen aus. Nach LAYARD hatten Babylon und Bagdad aus dem Jahre 7000 v. Chr. stammende große bedeckte Schwemmkanäle, in welche Entwässerungskanäle der Häuser einmündeten. Ähnliche Anlagen besaßen

Jerusalem, Athen, Olympia u. a. Diese durch prophylaktische Maßnahmen gekennzeichnete hochbedeutende hygienische Betätigung der alten Kulturvölker geriet in Vergessenheit mit dem Niedergang des römischen Reiches und der Völkerwanderung. Erst die unheimliche Ausdehnung der Pest und Lepra im Mittelalter ließ die Menschen wieder an ernste Maßnahmen gegen diese fürchterlichen Seuchen denken. Man sperrte bei Epidemien die Kranken ab, verbot Massenansammlungen und hielt Zuzug fern. In den Häfen durften keine Schiffe landen, auf welchen Erkrankungen vorgekommen waren. Im Jahre 1348 wurde von einem Grenobler Arzt zum ersten Male ein chemisches Produkt — der Essig — im Sinn eines heutigen Desinfektionsmittels als Abwehrmittel empfohlen. 1399 wurde für Piacenza zum ersten Male eine Desinfektionsverordnung festgesetzt, in der nach Todesfällen das Lüften und Ausräuchern der Wohnungen, die Verbrennung von Strohsäcken und das Waschen von Bettzeug vorgeschrieben wurde. Anfangs des 15. Jahrhunderts wurde in Venedig die erste Quarantäneanstalt für Pestverdächtige errichtet. 1424 verbot PERUGIA die Beherbergung von Fremden, die aus pestverdächtigen Orten kamen. Aus dem Jahre 1576 wird erwähnt, daß in Ravenna Rinder, Hunde, Federvieh mit Salzwasser und Lauge gewaschen wurden, bevor sie in die Stadt durften. Mailand sperrte bei einer Pestepidemie in einem besonders energischen Vorgehen alle Einwohner fast ½ Jahr lang in ihre Wohnungen ein und führte dann eine gründliche Reinigung von Menschen und Räumen durch. Auch in Deutschland breiteten sich, allerdings verspätet, diese hygienischen Schutzmaßregeln aus, die sich besonders gegen die Pest richteten. Das 17. Jahrhundert brachte erhebliche Fortschritte, die in Ausräucherungen der Wohnungen bestanden, bei denen Rosmarin, Lavendel, Wacholder, sonstige aromatische Kräuter, sowie auch Schwefel, Quecksilber und Arsen Verwendung fanden.

Nachdem die Pest im 18. Jahrhundert aus Europa verschwunden war, erschien anfangs des 19. Jahrhunderts als neue Plage die Cholera, deren wiederholte Seuchenzüge zu internationalen Sanitätskonferenzen führten (Konstantinopel 1866, Wien 1874). Deren Beschlüsse brachten ungefähr das zum Ausdruck, was in den vorhergegangenen Jahrhunderten durch die Praxis in rein empirischer Weise bei der Bekämpfung der übertragbaren Krankheiten gewonnen worden war. Hervorgehoben wird in dem Konstantinopeler Protokoll die Wichtigkeit guten Trinkwassers, der Assanierung der Städte, besonders mit Bezug auf Luft, Licht und Reinlichkeit der Wohnungen, die Bedeutung der Isolierung der Kranken, von Quarantänemaßnahmen und der sofortigen Entfernung und Desinfektion der Exkremente bei Cholerazeiten. Die Frage der Desinfektion ergab folgenden Beschluß: „Nach der Meinung der Konferenz besteht die Desinfektion in der Anwendung verschiedener Mittel, die geeignet sind, die durch Cholera infizierten Orte und Gegenstände zu assanieren. Diese Mittel sind Luft, Wasser, in bestimmten Fällen Feuer und ebenso chemische Substanzen, die von der Wissenschaft empfohlen werden. Diese Desinfektionsmaßnahmen finden Anwendung bei Schiffen aus verdächtigen Häfen, auf die Effekten der Cholerakranken und auf Waren, die als infiziert gelten können, schließlich auf lebende Tiere bei ihrer Einfuhr." In Wien wurde über die Frage, ob Mittel oder Verfahren bekannt seien, kraft deren das Entstehungs- und Ansteckungsprinzip der Cholera mit Sicherheit vernichtet oder in seiner Heftigkeit gehemmt werden könnte, keine Übereinstimmung erzielt und von 5 Staaten, darunter Deutschland, überhaupt die Aussicht auf erfolgreiche Bekämpfung der Cholera verneint.

Nicht lange darnach setzten mit der Entdeckung des Milzbrandbacillus und seiner Reinzüchtung die epochemachenden Arbeiten ROBERT KOCHs ein, und durch seine neuen Züchtungsmethoden gelang es ihm und seinen bald sehr zahlreichen Mitarbeitern und Schülern, die meisten Erreger von Infektionskrankheiten zu isolieren und in Reinkultur zu erhalten. Damit war auch die Möglichkeit gegeben, die Lebenseigenschaften der Bakterien zu studieren und zu erproben, mit welchen Methoden und welchen Mitteln sie vernichtet werden können. Das Dunkel, das seit Jahrtausenden über dem Wesen der Infektionskrankheiten lag, ist seitdem gelichtet und die Desinfektion auf eine hohe Stufe der Vollkommenheit geführt worden. Einen regen Anteil daran nimmt die bedeutende Entwicklung der Chemie in den letzten Jahrzehnten.

Allgemeine Lebensbedingungen der Krankheitserreger.

Die Bakterien benötigen zu ihrem Wachstum Kohlenstoffverbindungen, stickstoffhaltige Substanzen, Salze und Wasser. Am meisten bevorzugen sie Eiweißsubstanzen als Nährsubstrat. Wir unterscheiden Saprophyten, d. h. solche, welche nur auf totem Material leben, und pathogene Bakterien, die, wenn sie in einen ihnen zusagenden Tierorganismus gelangt sind, sich auf dessen Kosten vermehren und Krankheitszustände hervorrufen. Das Temperaturoptimum der Krankheitserreger liegt naturgemäß bei Körperwärme (37—38°), bei Kaltblütern und Vögeln entsprechend niedriger und höher. Wir unterscheiden ferner unter den Bakterien aërobe, anaërobe Arten und drittens Bakterien, die wir als fakultativ anaërob bezeichnen. Den letzten Bedingungen unterliegen die meisten Krankheitserreger, während die streng aëroben Arten nur bei Gegenwart von Sauerstoff, die streng anaëroben Bakterien nur in einem sauerstofffreien Medium zu gedeihen vermögen.

Allen krankheitserregenden Bakterien ist eine gewisse Resistenz gegen physikalische und chemische Einflüsse eigen. Am widerstandsfähigsten sind diejenigen Arten, die Dauerformen oder Sporen bilden. Das bekannteste sporenbildende Bacterium ist der Milzbrandbacillus, an dem ROBERT KOCH seine ersten klassischen

Versuche begann. Sonst bilden unter den Krankheitserregern noch der Tetanusbacillus, der Erreger des Starrkrampfes, sowie die Rauschbrand- und die Gasphlegmonebacillen Sporen. Nächst diesen stehen in bezug auf Resistenz die Tuberkelbacillen, Staphylokokken und der Bacillus pyocyaneus in erster Reihe. Auch die Typhusbacillen und Diphtherieerreger besitzen oft eine erhebliche Widerstandsfähigkeit; Choleraerreger sind weniger resistent. Eine sehr geringe Resistenz besitzen Gonokokken, Influenza- und Pneumoniebacillen. Die Blutparasiten, wie die Erreger der Malaria, der Syphilis, ferner die Trypanosomen gehen außerhalb des menschlichen bzw. tierischen Organismus rasch zugrunde.

Das Gebiet der Desinfektion ist deshalb so schwierig, weil wir aus der Wirkung einer bestimmten Desinfektionsmethode oder eines bestimmten Mittels auf ein gewisses Bacterium nicht ohne weiteres sichere Schlüsse bezüglich der Wirkung gegenüber anderen Bakterien ziehen können. Dies rührt daher, daß die Wirkung physikalischer und chemischer Einflüsse auf Mikroorganismen durch deren chemische Zusammensetzung und physikalische Struktur bestimmt wird. Da diese chemischen und physikalischen Eigenschaften bei den verschiedenen Bakterienarten mehr oder weniger erhebliche Unterschiede aufweisen, ist es verständlich, daß unter sonst gleichen Bedingungen verschiedene Bakterienarten durch ein und dasselbe Desinfektionsverfahren in recht verschiedenem Grade beeinflußt werden (BECHHOLD, EISENBERG, CHURCHMAN). KOCH stellte deshalb das Postulat auf, daß für die Praxis geeignete Verfahren oder Mittel Milzbrandsporen, die widerstandsfähigsten Formen unter allen Krankheitserregern, abtöten müßten. Diese Forderung war praktisch nicht haltbar, weil die chemischen Methoden und Mittel, ohne die wir nicht auskommen können, der Milzbrandresistenz nicht immer gewachsen sind. Andererseits ging man aber auch deshalb von dieser Forderung ab, weil die außerordentliche Resistenz der Milzbrandsporen glücklicherweise eine Ausnahme und nicht die Regel ist.

Vernichtung der Bakterien.

Diese kann durch physikalische und chemische Methoden erfolgen. Die richtige, Erfolg versprechende Auswahl und Anwendung des in einem bestimmten Falle geeigneten Desinfektionsverfahrens ist von einer Reihe verschiedener Faktoren, vor allem von der genauen Kenntnis der Verbreitungsweise der betreffenden Krankheitserreger, von ihrer Resistenz gegenüber äußeren Einflüssen und von dem Medium, in dem sie sich befinden, abhängig. Handelt es sich um infizierte Gegenstände, die ohne Nachteil trockener oder noch besser feuchter Hitze ausgesetzt oder gar verbrannt werden können, so wird das physikalische Desinfektionsverfahren stets das Mittel der Wahl darstellen, da es je nach der Mikroorganismenart nach längerer oder kürzerer Einwirkungszeit eine vollständige Abtötung der Krankheitserreger gewährleistet. In der Mehrzahl der Fälle (z. B. Unschädlichmachung der Ausscheidungen der Kranken, Desinfektion infizierter Wohnräume, Händedesinfektion) ist aber eine Vernichtung der Krankheitserreger durch erhöhte Temperaturen nicht durchführbar. In diesen Fällen müssen chemische Mittel herangezogen werden.

A. Physikalische Methoden.

Als solche kommen in Betracht: Feuer, Austrocknung, Lichtwirkung, ultraviolette Strahlen, Röntgen- und Radiumstrahlen, Heißluft, Heißwasser, Dampf, Kälte.

Feuer. Das radikalste Mittel zur Vernichtung der Bakterien ist das Feuer. Wir machen davon Gebrauch im bakteriologischen Laboratorium beim Ausglühen von Platinösen, Messern, Scheren u. s. w., weiter, um infizierte Tierkadaver unschädlich zu machen, beim Verbrennen von wertlosen infizierten Gegenständen, Bekleidungsstücken und sonstigem infektiösen Material, z. B. Sputum, eiterbeladenem Verbandmaterial u. s. w.

Austrocknung. Werden die Bakterien der Austrocknung durch Luft oder der Einwirkung wasserentziehender Mittel ausgesetzt, so gehen empfindliche Arten verhältnismäßig rasch zugrunde. Eine wichtige Rolle spielt dabei die Unterlage, auf der sich die Krankheitskeime befinden. Choleravibrionen waren nach Untersuchungen KOCHS, auf Glas in dünner Schicht angetrocknet, nach 3^h abgestorben; in dickerer Schicht blieben sie bis zu 24^h am Leben. Nach Arbeiten des Kaiserlichen Gesundheitsamtes (**1892**, 1812) bleiben Cholerabacillen, an Früchten angetrocknet, bis zu 2 Tagen lebensfähig. Für Typhusbacillen betrug die Lebensdauer nach PFUHL in trockenem Sande 28 Tage, in Torfstreu 21, an Leinwand 97 Tage. Pestbacillen, an Leinwand od. dgl. angetrocknet, blieben nach Untersuchungen des Kaiserlichen Gesundheitsamtes mehrere Wochen lebensfähig. Tuberkelbacillen in angetrocknetem Sputum zeigten sich nach 2—3 Monaten noch virulent (CRONER). Eine besonders lange Lebensdauer gegenüber der Austrocknung zeigen auch die Staphylokokken. Von Sporen nimmt man an, daß sie sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Lichtabschluß sozusagen unbegrenzt lebensfähig erhalten.

Licht. Das Sonnenlicht besitzt außerordentlich schädigenden Einfluß auf die Bakterien. Schon das zerstreute Tageslicht schädigt bei längerer Einwirkung die Bakterien. Daher bewahrt man die Kulturen im Laboratorium stets dunkel auf. Am intensivsten wirkt natürlich die direkte Bestrahlung durch das Sonnenlicht. Nach PANSINI erlagen die vegetativen Formen der Bakterien der direkten Sonnenbestrahlung (Neapel) in $1-1^1/_2{}^h$. R. KOCH berichtet, daß Tuberkelbacillenkulturen, die $5-7^h$ am Laboratoriumsfenster gestanden hatten, zugrunde gegangen waren. DIEUDONNÉ, der sich mit der Lichtwirkung ausführlich beschäftigte, schreibt diese zum Teil der Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zu (Beobachtungen an Agarkulturen). Von anderen Forschern, wie BUCHNER und RAPP, wird dies bestritten. Die bactericide Wirkung des Lichtes wird hervorgerufen durch die grünen, blauen, violetten und ultravioletten Strahlen; die roten, orangen und gelben Strahlen sind indifferent. Neben den Lichtstrahlen spielen natürlich auch die Wärmestrahlen des Sonnenlichtes eine wesentliche Rolle. Künstliche Lichtquellen, Gasglühlicht und elektrisches Licht, zeigen nach DIEUDONNÉ gleichfalls eine, wenn auch weit geringere Wirkung. Von der bactericiden Wirkung der ultravioletten Strahlen (s. Beleuchtung, elektrische, Bd. **II**, 193) wurde schon zur Sterilisierung von Trinkwasser, Milch (geeignete Vorrichtung s. *D. R. P.* 398 501) u. s. w. Gebrauch gemacht. Nach VALLET (*Compt. rend. Acad. Sciences* **150**, 632 [1910]) vermögen die ultravioletten Strahlen leicht reines Wasser zu durchdringen und in ihm vorhandene Keime abzutöten. Dagegen können andere Flüssigkeiten, Essig, Milch, Bier, auf diese Weise nicht sterilisiert werden.

Den Röntgenstrahlen kommen besonders bactericide Wirkungen nicht zu. Dagegen besitzen die Radiumstrahlen bedeutende bactericide Kräfte, wenngleich sich die Abtötung nur in sehr dünnen Bakterienschichten als möglich erwies.

Trockene Hitze. Grundlegende Versuche mittels dieser wurden von R. KOCH und WOLFHÜGEL ausgeführt. Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß trockene heiße Luft kein sehr zweckmäßiges Desinfektionsmittel ist. Um in allen Fällen sichere Resultate zu erzielen, sind Temperaturen von mindestens 160—170° notwendig. Da hierbei vielfach Gegenstände beschädigt werden, konnten Heißluft-Desinfektionsapparate keinen Eingang in die Praxis finden. Sehr wertvolle Dienste leisten die Heißluftapparate zur Herstellung steriler Glasgebrauchsgegenstände und sonstiger Utensilien im bakteriologischen Laboratorium.

Heißwasser. Weit bessere Dienste leistet die feuchte Hitze. Kochendes Wasser zerstört die vegetativen Formen sehr rasch; die Vernichtung von Milzbrandsporen wurde bei längstens 15′ beobachtet. Sporen von nichtpathogenen Bakterien, z. B. von Buttersäurebacillen, und auch Erdsporen widerstehen länger (Anwendung: zum Auskochen von Instrumenten).

Dampf. Als ein vorzügliches Desinfektionsmittel von großer praktischer Bedeutung hat sich der Dampf erwiesen. Die ersten Versuche in dieser Richtung mit strömendem ungespannten Wasserdampf von 100° verdanken wir R. KOCH, GAFFKY und LÖFFLER. In dem KOCHschen Dampftopfe besitzen wir für kleine Verhältnisse einen vorzüglichen Sterilisations- und Desinfektionsapparat (Abb. 168). Die Abtötungsdauer für pathogene Bakterien ist ähnlich wie beim Erhitzen in Wasser. Milzbrandsporen widerstehen dem strömenden Wasserdampf selten länger als 10—12'. Die vegetativen Formen der verschiedenen Krankheitserreger werden in weit kürzerer Zeit vernichtet. Wird Wasserdampf auf über 100° erhitzt und in sog. überhitzten Dampf verwandelt, so erleidet er eine erhebliche Einbuße an Desinfektionskraft (Wirkung ähnlich wie trockene heiße Luft). Stärker bakterienvernichtend als gewöhnlicher strömender Wasserdampf wirkt Wasserdampf unter Druck. Hier erreicht er eine größere Dichte und wirkt daher intensiver. Gesättigter Wasserdampf unter 100° bei vermindertem Luftdruck, z. B. in hochgelegenen Orten, bleibt in seiner Wirksamkeit hinter dem Dampf von 100° zurück. Weiteres s. Desinfektionsapparate.

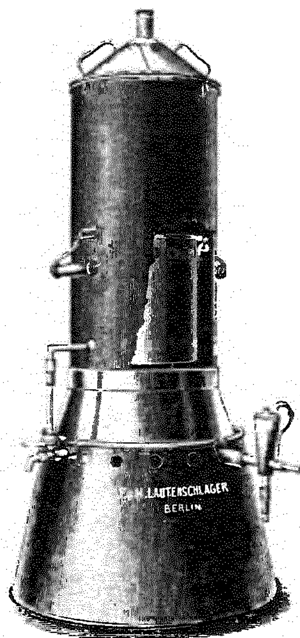


Abb. 169.
KOCHscher Dampftopf.

Kälte. Die Kälte ist vielfach ohne besonders schädigenden Einfluß auf Bakterien. Nach HÖBER ist anzunehmen, daß die kleineren Organismen überhaupt nicht durchfrieren, sondern wegen ihrer geringen Körpergröße im unterkühlten Zustande verharren. PAUL und PRALL empfahlen, an Granaten angetrocknete Staphylokokken bei der Temperatur der flüssigen Luft aufzubewahren, um sie monatelang gleichmäßig widerstandsfähig gegen Desinfektionsmittel zu erhalten. Empfindlichere Bakterien, insbesondere die an den Warmblüterorganismus angepaßten pathogenen Arten, sind indessen im allgemeinen gegen Einfrieren nicht so widerstandsfähig, wie dies z. B. D'ARSONVAL (*Compt. rend. Acad. Sciences* **133**, 84 [1901]) von bestimmten Arten berichtet. Durch wiederholtes Gefrieren und Auftauen sterben Bakterien sehr schnell ab (W. BREHME, *Arch. Hygiene* **40**, 320 [1901]).

B. Chemische Methoden.

I. Gasförmige Desinfektionsmittel.

Die meisten gasförmigen Stoffe entfalten, soweit ihnen überhaupt desinfizierende Eigenschaften innewohnen, in trockenem Zustande keine nennenswerte Desinfektionswirkung; denn sie vermögen nur schwer in die Bakterienzelle einzudringen. Soll eine genügende Desinfektionswirkung zustande kommen, so muß Feuchtigkeit, Wasserdampf oder Wasser, zugegen sein. Die früheren Mißerfolge bei Anwendung mancher gasförmigen Stoffe, wie des Schwefeldioxyds und trockenen Formaldehyds, sind hieraus zu erklären.

Wasserstoff und Sauerstoff besitzen keine besonders desinfizierenden Eigenschaften; sie üben höchstens eine entwicklungshemmende Wirkung auf streng aërobe oder anaërobe Bakterien aus. Ozon zeigt in trockenem Zustande keine nennenswerte Desinfektionswirkung. Die Ozonapparate (vgl. Ozon), die zur Luftreinigung empfohlen werden, vermögen wohl die Luft bis zu einem gewissen Grade zu verbessern oder zu erneuern, aber sie vermögen sie nicht zu desinfizieren. Zu sehr ungünstigen Resultaten kam L. SCHWARZ (*Gesundheitsing.* **33**, 448 [1910]). Ozon entfaltet dagegen stark desinfizierende Eigenschaften in flüssigen Medien, und es hat sich besonders als gutes Trinkwasser-Sterilisierungsmittel erwiesen.

Dem gasförmigen Chlor wohnen hervorragende desinfizierende Kräfte inne. Nach CRONER wurde es bereits in der vorbakteriologischen Ära zur Desinfektion angewendet. Damit Chlor seine Wirkung voll entfalten kann, ist die Gegenwart von Feuchtigkeit nötig (FISCHER und PROSKAUER). KOCH studierte als erster die Desinfektionswirkung von der Luft beigemengtem Chlor. Vegetative Formen der Bakterien wurden in 24^h abgetötet, wenn die Luft 0,5—0,8 *Vol.-%* Chlor enthielt. Zur Desinfektion von Trinkwasser im großen gewinnt Chlor, insbesondere in Amerika, steigende Bedeutung. Für die Keimfreimachung werden so geringe Mengen benötigt, daß der Geschmack nicht beeinträchtigt wird. Auch zur Desinfektion von Schwimmbädern und Abwässern hat Chlor große Bedeutung. Das Chlorwasser (Chlorgehalt 0,4—0,5 %) besitzt ganz bedeutende desinfizierende Eigenschaften. Nach R. KOCH ist seine Wirkung gegen Milzbrandsporen ungefähr der des Sublimats gleichzusetzen, nach GEPPERT sowie HAILER ist sie dieser erheblich überlegen.

Stickstoff wird zusammen mit Kohlenoxyd und Kohlendioxyd zur Rattenvernichtung auf Schiffen benutzt. Das in besonderen Apparaten erzeugte Giftgas besteht aus 77% Stickstoff, 5% Kohlenoxyd und 18% Kohlendioxyd (GIEMSA, *Ztrlbl. Bakt.* I. Ref. **41**, 318). Schwefeldioxyd spielte in früherer Zeit, als man noch nicht in der Lage war, die Wirkung eines Desinfektionsmittels exakt zu kontrollieren, eine große Rolle, besonders nachdem es von PETTENKOFER gegen Pest und Cholera empfohlen worden war. Seine Desinfektionswirkung ist gering, und es hat heute nur noch untergeordnete Bedeutung, wird aber zur Vernichtung von Wanzen u. s. w. in Wohnungen benutzt (s. Schädlingsbekämpfung).

Die Desinfektionswirkung von Formaldehyd bei Gegenwart von Wasserdampf ist beträchtlich und hat große Bedeutung für die Wohnungs- und Sachendesinfektion erlangt. Näheres s. in den späteren Abschnitten: Desinfektionsapparate und Raumdesinfektion.

Es verdient erwähnt zu werden, daß Räucherungen mit gasförmiger Blausäure in den Vereinigten Staaten in großem Maßstabe zur Bekämpfung von Schildläusen auf Obstbäumen (besonders Citruskulturen) ausgeführt werden. Die COQUILLETsche Räuchermethode, die ESCHERICH in seinem Buche „Die angewandte Entomologie in den Vereinigten Staaten“ die „amerikanischste“ Bekämpfungsmethode nennt, besteht darin, daß man den befallenen Baum mit einem möglichst impermeablen Zelt bedeckt und darauf in ein am Boden befindliches Gefäß Wasser, Cyankalium und endlich Schwefelsäure gibt. Sofort, nachdem die Schwefelsäure zugesetzt ist, hat der Arbeiter das Zelt schleunigst zu verlassen und genauestens zu verschließen, um von den sich rasch entwickelnden Gasen nicht geschädigt zu werden. Auch in Europa wird Blausäure zur Vertilgung von Ungeziefer in Räumen („Entwesung“) neuerdings vielfach angewandt (s. Schädlingsbekämpfung).

II. Flüssige und feste Desinfektionsmittel.

Die praktischen Anforderungen sind folgende: Das Desinfektionsmittel muß sich in Wasser leicht lösen, in möglichst starker Verdünnung wirken, in dieser möglichst lange seine Wirksamkeit unverändert beibehalten und darf, wenn es durch den Arzt und in der Krankenbehandlung Verwendung finden soll, nicht ätzend auf Haut und Gewebe wirken, auch soll es keine Giftwirkung in den gebräuchlichen Lösungen zeigen. Die in der Medizin angewendeten Desinfektionslösungen sollen Instrumente, Gummi und andere Gebrauchsgegenstände nicht angreifen. Bevorzugt werden in den meisten Fällen Desinfektionsmittel, die ohne Geruch sind. Für grobe und ausschließliche Sachendesinfektion können naturgemäß die vorstehend aufgeführten Anforderungen keine volle Gültigkeit beanspruchen; hier spielt vor allem neben sicherer Wirkung die Wohlfeilheit des Mittels eine ausschlaggebende Rolle.

Die gebräuchlichsten Desinfektionsmittel gehören den verschiedensten Gruppen der chemischen Stoffe an. Sowohl bei basischen wie bei sauren Substanzen kennen wir

eine Desinfektionswirkung. Auch eine Reihe von Salzen ist durch diese Eigenschaft ausgezeichnet. Zum Teil sehr kräftig wirkende Desinfektionsmittel sind die Stoffe mit stark oxydierenden Eigenschaften. Bei den organischen Körpern treten besonders die Phenole durch eine große Desinfektionswirkung hervor. Man bezeichnet die Desinfektionsmittel, deren Wirkung auf Ionen beruht, als Desinfektionsmittel erster Ordnung, diejenigen, welche als Moleküle wirken, als Desinfektionsmittel zweiter Ordnung.

Die Wirkung der Desinfektionsmittel wird teilweise oder ganz aufgehoben, wenn sie in *konz.* Alkohol, Ölen, Fetten und *konz.* Glycerin gelöst sind (WOLFHÜGEL und V. KNORRE, *Arbb. Gesundheitsamt* **1**, 352 [1881]; R. v. WUNSCHHEIM, *Arch. Hygiene* **39**, 101). Wärme steigert die Wirksamkeit der Desinfektionslösungen. Besonders auffallend ist nach SCHNEIDER die Steigerung, wenn es sich um gelöste gasförmige Stoffe handelt (Näheres bei Formaldehyd).

Damit eine zu einer bakterienhaltigen Flüssigkeit zugesetzte chemische Substanz ihre desinfizierende Wirkung entfalten kann, ist die Erreichung einer bestimmten Konzentration der Chemikalie in der Bakterienzelle selbst erforderlich. Es ist anzunehmen, daß die in die Bakterienzelle eingedrungene und dort in genügender Menge gespeicherte chemische Substanz eine Beeinflussung des Gleichgewichtszustandes der Plasmakolloide bewirkt. Derartigen Einwirkungen geringeren Grades, wie sie auch der normale Zellstoffwechsel mit sich bringt, kann sich das lebende Protoplasma ohne weiteres anpassen. Wird aber, wie dies beim Desinfektionsprozeß mit Hilfe von Protoplasmagiften angestrebt wird, ein gewisser Grenzwert überschritten und kommt es derart zu erheblicheren Störungen des Gleichgewichts der Zellkolloide, so erfolgt eine Schädigung des Zellebens. Ein Gift kann z. B. durch Oxydationsprozesse (Ozon, Wasserstoffsuperoxyd) die kolloidchemische Struktur des Bakterienprotoplasmas stören, es kann fällend (entquellend) auf die Kolloide des Plasmas einwirken (Schwermetallsalze, Säuren) oder durch Quellung den Tod der Zelle herbeiführen (Alkalien, gewisse organische Desinfizienzien), es kann durch Substitution oder Anlagerung ein funktionsuntüchtiges Substrat schaffen (Formaldehyd), es kann endlich nicht das ganze Protoplasma angreifen, sondern lediglich als „Membrangift" die normalen Permeabilitätsverhältnisse ändern (Toluol, Chloroform) und damit den Stoffaustausch der Zelle stören oder unterbinden. Die meisten dieser Änderungen können je nach Intensität und Einwirkungsdauer des betreffenden chemischen Stoffs reversibel oder irreversibel sein. Im letzten Falle stirbt die Zelle ab, im ersten Falle erfolgt eine Störung der Lebensfunktion, von der sich die Bakterienzelle, falls sie nach nicht allzulanger Einwirkungsdauer unter optimale Bedingungen gebracht wird, wieder erholen kann. Diese Form der Bakterienschädigung durch chemische Mittel, die man als Wachstums- oder Entwicklungshemmung bezeichnet, stellt also eine im Werden begriffene Abtötung dar. In manchen Fällen gelingt es auch, scheinbar abgetötete Bakterien durch Entgiftung wieder lebensfähig zu machen. Behandelt man z. B. Bakterien, die der Einwirkung von Sublimat unterworfen gewesen sind und in den gewöhnlichen Nährböden kein Wachstum mehr zeigen, mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium, wodurch das lösliche Quecksilberchlorid in dem Bakterienprotoplasma in unlösliches Quecksilbersulfid verwandelt wird, so zeigen die Bakterien in vielen Fällen, wenn die Schädigung nicht zu weit gediehen ist, in geeigneten Nährböden wieder Entwicklung.

Beim Desinfektionsprozeß kann man zwei, allerdings nicht scharf trennbare Phasen unterscheiden, nämlich einmal die Aufnahme und Speicherung des Desinfektionsmittels durch die Mikroorganismenzelle und weiterhin die eigentliche Einwirkung der chemischen Substanz auf das Zellprotoplasma. Beide Abschnitte des Vorgangs sind von der betreffenden Mikrobenart und der gewählten Chemikalie, außerdem aber noch von einer Reihe äußerer Faktoren (Zusammensetzung, besonders auch Reaktion des Milieus, Temperatur) abhängig. Die Aufnahme des Desinfektions-

mittels durch die Bakterienzelle, d. h. die Verteilung der chemischen Substanz zwischen Mikroorganismen und umgebendem Medium, kann in Form einer chemischen Bindung, als Adsorption oder auf Grund von Lösungsvorgängen nach dem HENRYschen Verteilungsgesetz erfolgen. In den beiden ersten Fällen ist es denkbar, daß bereits Spuren eines Giftes schädigend wirken, während dies bei der HENRYschen Verteilung nur dann möglich wäre, wenn der Stoff im Bacillus außerordentlich viel leichter löslich ist, als in seinem Medium.

Von erheblicher Wichtigkeit für die Desinfektionswirkung ist, wie bereits erwähnt, die Zusammensetzung des Milieus, in dem sich die abzutötenden Krankheitserreger befinden. Die Gegenwart eiweißhaltiger Substanzen erschwert in allen Fällen, auch da, wo eine Fällung des Desinfektionsmittels durch Bildung von Eiweißverbindungen nicht eintritt, die Desinfektion. Sind die Bakterien durch große Mengen von Eiweißsubstanzen, wie z. B. durch kompakte Eitermassen, Sputum, Faeces, eingehüllt, so leisten die sonst stark wirkenden Desinfektionsmittel der Schwermetallgruppe, wie z. B. das Sublimat, so gut wie nichts. Auch an alle anderen Desinfektionsmittel sind unter diesen Verhältnissen die allerschwersten Bedingungen gestellt. In diesen Fällen ist bei Auswahl eines Desinfektionsmittels Wert darauf zu legen, daß es lösende und aufschließende Eigenschaften besitzt, und es kommen hier vor allem die alkalischen Desinfektionsmittel zu ihrem Rechte. Sonst findet in allen anderen Fällen eine Minderung der Desinfektionswirkung da statt, wo durch das das Bacterium umgebende Medium eine Neutralisierung oder sonstige chemische Umsetzung mit dem Desinfektionsmittel bewirkt wird. In jauchigen Flüssigkeiten, die z. B. Ammoniak enthalten, wird ein saures Desinfektionsmittel, wie Kresolschwefelsäure, in stärkerer Verdünnung nichts leisten, da das durch Neutralisation entstehende Produkt wenig oder gar nicht wirksam ist. Ebenfalls unwirksam durch Ammoniak wird auch Formaldehyd unter Bildung von Hexamethylentetramin. Freie Alkalien leisten nichts mehr, wenn sie durch saure Medien neutralisiert werden (Säurebildung durch Bakterien, z. B. Bacterium coli). Die oxydierenden Mittel, wie z. B. unterchlorigsaure und übermangansaure Salze, werden durch Reduktionsvorgänge unwirksam. In seifenhaltigen Desinfektionsmitteln wird bei Gegenwart von viel Kalksalzen die Seife unlöslich ausgefällt und dadurch in vielen Fällen das eigentliche Desinfiziens, das durch die Seife in Lösung gehalten wird, unlöslich niedergeschlagen (Kresolseifen). Auch Kochsalz (Seewasser) stört die Wirkung der seifenhaltigen Desinfektionsmittel.

Was speziell die Bedeutung der Reaktion des Milieus für den Desinfektionseffekt anlangt, so haben Untersuchungen von GRAHAM-SMITH, MICHAELIS und DERNBY, FLEISCHER, SCHLOSSBERGER und BONACORSI einmal gezeigt, daß ein und derselbe Bakterienstamm von verschiedenen Desinfektionsmitteln nicht stets bei derselben Wasserstoffionenkonzentration am intensivsten geschädigt wird, daß vielmehr die Empfindlichkeit des Stammes je nach den Chemikalien wechselt, also das eine Mal bei schwach saurer, das andere Mal bei schwach alkalischer, das dritte Mal bei neutraler Reaktion des Mediums am deutlichsten ausgesprochen ist. So wurde z. B. das Wachstum des Schweinerotlaufbacillus durch Neosalvarsan, Kupfersulfat, Phenol und Natriumtellurit bei *pH* 7,0, durch Krystallviolett bei *pH* 7,6, durch Sublimat bei *pH* 8,0 am stärksten gehemmt. Ähnliche Unterschiede ergaben sich auch bei anderen Bakterienarten, so z. B. beim Colibacillus, bei dem die stärkste entwicklungshemmende Wirkung des Natriumtellurits in schwach saurem, des Krystallvioletts, Neosalvarsans und Kupfersulfats in schwach alkalischem Nährboden nachzuweisen war. Andererseits ergab sich aber noch die bemerkenswerte Feststellung, daß der höchste Grad von Desinfektionswirkung einer bestimmten Substanz gegenüber verschiedenen Bakterienarten nicht stets bei derselben Reaktion nachzuweisen ist, daß vielmehr je nach der geprüften Bakterienart auch hier Unterschiede bestehen, die offenbar durch die verschiedene Zusammensetzung der Leibessubstanz der verschiedenen Mikroorganismenarten bedingt sind. So wirkt z. B. Kupfersulfat auf Colibacillen am stärksten bei schwach alkalisch, auf Milzbrand- und Pyocyaneusbakterien sowie Schweinerotlaufbacillen bei schwach sauer reagierender Nährbouillon. Durch Neosalvarsan werden Schweinerotlauf- und Milzbrandbacillen besonders bei *pH* 7,0, Colibakterien dagegen bei *pH* 8,2, im Wachstum gehemmt. Krystallviolett ist gegenüber Schweinerotlaufbacillen und Staphylokokken am wirksamsten bei schwach alkalischer (*pH* 7,6), gegenüber Colibacillen bei stark alkalischer Reaktion (*pH* 8,2). Auch für Phenol, Eosin, Formaldehyd sowie Natriumtellurit ergaben sich ähnliche, mehr oder weniger deutliche Unterschiede.

Was die Deutung dieser Versuchsergebnisse anlangt, so erblickte man die Ursache für die beobachteten Differenzen vielfach in Verschiedenheiten der Dissoziation der betreffenden Substanzen unter dem Einfluß des verschiedenen Säure- und Alkaligrades. Da aber auch bei nichtionisierten

Desinfizienzien, z. B. beim Phenol, dieselben Erscheinungen festzustellen waren, kann diese Art der Interpretation die komplizierten Verhältnisse nicht restlos erklären. Vielmehr ist zur Erklärung wohl anzunehmen, daß das Verhalten der Bakterienzellen selbst je nach der umgebenden Wasserstoffionenkonzentration sich ändert, daß also je nach der Reaktion, z. B. infolge einer verschiedenen Permeabilität der Plasmahaut, die Aufnahme der Desinfektionsmittel durch die Bakterienzelle wechselt. Für die Praxis der Desinfektionsmittelprüfung ergibt sich aber die Forderung, bei der Bestimmung der entwicklungshemmenden Eigenschaften Nährböden verschiedener, an sich das Bakterienwachstum nicht beeinträchtigender Reaktion zu verwenden, da sonst unter Umständen absolut irreführende Resultate erhalten werden.

1. Brom, Jod, Jodtrichlorid, Schwefel, Arsen.

Die Desinfektionswirkung von Brom und Jod ähnelt der des Chlors, nur daß eine Abstufung bei ihnen nach letzterem hin stattfindet. Die Dämpfe von Brom wirken nach FISCHER und PROSKAUER nur bactericid bei Gegenwart genügender Wassermengen. Nach KRÖNIG und PAUL werden Milzbrandsporen durch die 0,5%igen Bromwasserlösungen bereits in 5′ abgetötet. Nach HAILER (*Arbb. Gesundheitsamt* **32**, 196) werden angetrocknete Staphylokokken durch die $^{n}/_{1000}$-Bromlösung (0,08 *g Br* pro 1 *l*) in 3′, nach SCHUMBURG Cholera- und Typhusbacillen durch die gleich starke Lösung in wenigen Minuten vollständig vernichtet. Einen Eingang in die Desinfektionspraxis hat indessen das Brom nicht gefunden.

Die Desinfektionswirkung des Jods ist gleichfalls beträchtlich. Da es in Wasser nur sehr wenig löslich ist, kommt es praktisch meist in Form der LUGOLschen Jod-Jodkalium-Lösung zur Verwendung. Das Jodkalium selbst besitzt jedoch keine Desinfektionswirkung. Nach HAILER werden Staphylokokken von einer Lösung, die 0,12 *g* Jod in 1 *l* enthält ($^{n}/_{1000}$-Jodlösung), in 2′ abgetötet. Nach GÖBEL (Ztrlbl. für Bakteriologie, I. Abt., **42**, 86, 176) ist die 0,01—0,05%ige Jod-Jodkalium-Lösung ein Desinfektionsmittel wirksamster Art. Die Verdünnungen sind etwa weinfarben, fast ganz geruchlos und wenig ätzend. Der alkoholischen Jodtinktur (10% freies Jod), die in der Chirurgie zur Desinfektion der Hände und des Operationsfeldes viel benutzt wird, kommt nach KUTSCHER keine sichere Desinfektionswirkung zu; nach seinen Angaben waren an Seidenfäden angetrocknete Milzbrandsporen, Staphylokokken und Pyocyaneusbacillen nach 60′ noch nicht abgetötet. Demgegenüber konnten jedoch J. SEEDORF (Acta chirurg. Scand. **52**, 436 [1920]) und auch L. RACHMILEWITSCH (*Ztschr. Hyg. Infekt. Krankh.* **92**, 51 [1921]) zeigen, daß die in den Hautporen vegetierenden Keime, bis auf vereinzelte sporentragende Bacillen, schon durch einen einmaligen Anstrich von Jodtinktur (in 96%igem Äthylalkohol oder in 50%igem Propylalkohol) abgetötet werden. Jodlösungen in Äther kommen nach SEEDORF hinsichtlich ihrer Wirksamkeit den alkoholischen Lösungen beinahe gleich, dagegen besitzen Lösungen von Jod in Benzin und Tetrachlorkohlenstoff nach Ansicht SCHNEIDERS und SEEDORFS nur eine geringe desinfizierende Wirksamkeit.

Das Jodtrichlorid desinfiziert ebenfalls kräftig. Seine Desinfektionswirkung wurde von RIEDEL (*Arbb. Gesundheitsamt* **2**, 464), von BEHRING (*Ztschr. Hyg. Infekt. Krankh.* **9**, 395) und ferner von HAILER (l. c.) untersucht; sie ist etwas geringer als die der Halogene.

Schwefel findet als solcher und als Schwefelleber Anwendung bei der Bekämpfung verschiedener Pflanzenkrankheiten (s. Schädlingsbekämpfung), die durch Pilze hervorgerufen werden.

Arsenhaltige Mittel werden bei der Bekämpfung der Pflanzenkrankheiten (s. Schädlingsbekämpfung) zur Vernichtung tierischer Schädlinge angewendet. Bezüglich der organischen Arsenverbindungen, Atoxyl, Salvarsan und dessen Derivate, Tryparsamid, Stovarsol u. s. w., die als Chemotherapeutica bei der Behandlung von Protozoenerkrankungen des Menschen und der Tiere benutzt werden (s. Organische Arsenverbindungen **I**, 597), wird auf die Arbeiten von EHRLICH, KOLLE, FOURNEAU, LEVADITI u. a. verwiesen (BERTHEIM, Organische Arsenverbindungen, Stuttgart 1913; SCHLOSSBERGER, sowie BAUER und BENDA im Handb. der Salvarsantherapie, Bd. 1, Berlin und Wien 1924).

2. Die Hydroxyde der Alkalien und Erdalkalien sowie Alkalicarbonat.

Die meisten Bakterien gedeihen am besten auf ganz schwach alkalischen Nährböden; daher üben sehr ger.nge Mengen von Alkali keinen nennbaren Einfluß auf sie aus. Größere Mengen der fixen Alkalien und alkalischen Erden besitzen aber eine erhebliche Desinfektionswirkung. Nach KRÖNIG und PAUL desinfizieren Kalium-, Natrium-, Lithium- und Ammoniumhydroxyd im Verhältnis ihres Dissoziationsgrades. Praktische Bedeutung haben nur Natronlauge und Kalkmilch; Kalilauge kommt wegen ihres höheren Preises nicht in Betracht. Ammoniak wirkt erheblich schwächer als Kali- und Natronlauge.

Nach BEHRING werden Milzbrandsporen von 30%iger Natronlauge nach 10′, von Normallauge (4%) nach 45′ abgetötet. Nach KRÖNIG und PAUL vernichtet n-Kalilauge (5,6%) Milzbrandsporen zwischen 8—18^h. Nach Untersuchungen von SCHNEIDER wurden Colibacillen in wässeriger Suspension von $^1/_2$%iger Kalilauge schon innerhalb 10′ abgetötet; Staphylokokken, an Seidenfäden angetrocknet, waren von 2%iger Kalilauge nach 60′ noch nicht vernichtet. FROMME (*Desinfektion* **1910**, 1) empfiehlt 10%ige rohe Natronlauge zur Stuhldesinfektion. Sie dringt tiefer in die Faecesballen ein als Kresolseifenlösung, Chlorkalklösung und Kalkmilch und ergibt eine bessere Desinfektionswirkung als diese.

Der Ätzkalk wurde zuerst von ROBERT KOCH experimentell auf seine Desinfektionskraft geprüft. Die Wirksamkeit gegen Milzbrandsporen erwies sich als ungenügend. Nach GIAXA widerstehen die Tuberkelbacillen und Tetanussporen *konz.* Kalklösungen lange Zeit. LIBORIUS prüfte auf KOCHs Veranlassung die Wirkung von Kalkmilch auf Typhusbacillen und Choleravibrionen. Mittels 0,4%igen Kalkwassers wurden gegen diese durch mehrstündige Einwirkung befriedigende Desinfektionswirkungen erzielt. PFUHL studierte die Desinfektion von Typhus- und Choleraentleerungen (*Ztschr. Hyg. Infekt. Krankh.* **6**, 97; **7**, 363) und gab Vorschriften zur Bereitung geeigneter Kalkmilch-Desinfektionslösungen, die in die amtlichen Desinfektionsanweisungen übernommen wurden. Darnach wird frisch gebrannter Kalk mit etwa der Hälfte seines Gewichts an Wasser gelöscht und 1 *l* des erhaltenen Kalkpulvers an 3 *l* Wasser verrührt. Die desinfizierende Wirkung des Gemisches beruht auf dem in Lösung gegangenen Calciumhydroxyd [etwa 1,7‰ $Ca(OH)_2$]; bei längerem Stehen geht die Desinfektionswirkung infolge Überführung des Calciumhydroxyds in Calciumcarbonat durch die Kohlensäure der Luft verloren.

Sodalösungen entfalten selbst in stärkerer Konzentration keine nennenswerte Desinfektionswirkung. Nach SCHNEIDERs Feststellung wurden Milzbrandsporen von 10%iger Sodalösung (auf calcinierte Soda bezogen) nach 3tägiger Einwirkung nicht beeinflußt.

3. Die Desinfektionswirkung der Säuren.

Aus Zweckmäßigkeitsgründen werden die anorganischen und organischen Säuren bis auf einzelne Arten der letzteren zusammen behandelt.

Die starken Säuren besitzen bedeutende desinfizierende Eigenschaften. Nach KRÖNIG und PAUL ist die Desinfektionswirkung der einzelnen Säuren von ihrer elektrolytischen Dissoziation abhängig. Außerdem kommt aber insbesondere bei der Flußsäure, der Salpetersäure und der Trichloressigsäure auch den Anionen bzw. den nicht dissoziierten Molekeln eine spezifische Giftwirkung zu, die mit steigender Verdünnung gegenüber der Giftwirkung der Wasserstoffionen zurücktritt. Die von ihnen untersuchten Säuren wirkten auf Milzbrandsporen in folgender Reihenfolge: Flußsäure, Salpetersäure, Trichloressigsäure, Überchlorsäure, Bromwasserstoffsäure, Essigsäure, Salzsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Ameisensäure, Chloressigsäure, Cyanwasserstoffsäure. Milzbrandsporen werden in 2^h vernichtet durch 2%ige Flußsäure, durch 6,3%ige Salpetersäure und 16,35%ige Trichloressigsäure. Die 10,05%ige Überchlorsäure und 8,1%ige Bromwasserstoffsäure vernichteten Milzbrandsporen in 8^h, 4,5%ige Oxalsäure und 3,65%ige Salzsäure zwischen 8—30^h.

Für die Desinfektionspraxis wichtig sind: Schwefelsäure, Oxalsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure und bis zu einem gewissen Grade auch Salzsäure. Nach SCHNEIDERs Untersuchungen ist die Oxalsäure der Schwefelsäure in bezug auf sporentötende Wirkung bedeutend überlegen. n-Oxalsäure tötete Milzbrandsporen an Seidenfäden in 17 ^{h} ab, während dies bei n-Schwefelsäure noch nicht nach 96 ^{h} der Fall war. Die 2%ige Oxalsäure vernichtete Milzbrandsporen innerhalb 48 ^{h}. Gegen Staphylokokken-Bouillonkulturen zeigten Oxalsäure und Schwefelsäure gleiche Wirksamkeit (Abtötung durch 1%ige Säure in 6′); gegen Agarkulturaufschwemmung von Staphylokokken in physiologischer Kochsalzlösung war Oxalsäure wiederum besser wirksam (Abtötung durch $^1/_4$%ige Oxalsäurelösung in 6′, durch $^1/_4$%ige Schwefelsäure in 12′). Schwefelsäure ist öfters für Stuhldesinfektion vorgeschlagen worden, doch eignet sie sich nach FROMME hierfür nicht besonders, da sie nur oberflächlich wirkt und nicht in die Kotballen einzudringen vermag (Kresolschwefelsäure s. bei Kresol). Von den stark desinfizierenden und besonders sporenvernichtenden Eigenschaften der Oxalsäure wird bis jetzt wenig Gebrauch gemacht. Sie könnte als Desinfektionsmittel für Saatgut, ev. in Verbindung mit Formaldehyd, und vielleicht auch zur Desinfektion milzbrandiger Häute und Felle sehr wohl in Frage kommen. Bezüglich der Verwendung der Oxalsäure zur Erhöhung der Desinfektionswirkung der Phenole und von Formaldehyd s. d., Bd. III, 580, 582, 583. Kieselfluorwasserstoffsäure ist ein billiges und kräftiges Desinfektionsmittel, das viel im Gärungsgewerbe und zum Imprägnieren von Holz und Mauerwerk gegen Holzschwamm und Schimmelbildung verwendet wird. Salzsäure-Kochsalz-Mischungen werden in einer Arbeit von V. GEGENBAUER und H. REICHEL (*Arch. Hygiene* 78, 1 [1913]) zur Desinfektion milzbrandiger Häute und Felle empfohlen.

Ameisensäure, die außer einer guten Desinfektionswirkung stark entwicklungshemmende Eigenschaften besitzt, findet vielfach Anwendung bei der Konservierung von Früchten. Essigsäure, Milchsäure, Citronensäure, Weinsäure wirken geringer desinfizierend als Ameisensäure und zeigen untereinander nicht viel Unterschied. Borsäure kommt kaum als Desinfektionsmittel in Betracht; sie wirkt nur antiseptisch. Cyanwasserstoff und seine Lösungen zeigen gegen Bakterien nur geringe Wirkung. Die Sulfosäuren der Kohlenwasserstoffe und der Phenole sowie verschiedene Carbonsäuren werden an späterer Stelle besprochen.

4. Die Salze der Alkalien und Erdalkalien.

Die sog. Neutralsalze der Alkalien und Erdalkalien sind beinahe als indifferent den Bakterien gegenüber zu betrachten. Auf Milzbrandsporen ist z. B. nach KOCH die gesättigte Kochsalzlösung bei einer Einwirkungsdauer von $^1/_2$ Jahr ohne Einfluß. Eine ausgesprochen starke Desinfektionswirkung besitzen nur die labilen Salze der unterchlorigen Säure, der analogen unterbromigen und unterjodigen Säure sowie der Übermangansäure; insbesonders sind die unterchlorigsauren Salze zu den stärksten Desinfektionsmitteln zu rechnen, die wir überhaupt kennen.

Das unterchlorigsaure Natrium oder Natriumhypochlorit würde wohl eine ausgedehntere Verwendung finden, wenn seine Lösungen nicht eine gewisse Zersetzlichkeit zeigten, die gelegentlich zu Explosionen führen kann. Seine Wirksamkeit beruht auf der Abspaltung von freiem Chlor. Die $^n/_{1000}$-Natriumhypochloritlösung (0,074 *g* pro 1 *l*) tötete nach HAILER (l. c.) Staphylokokken in 2—3′ ab. Nach HÜHNERMANN und DEITER werden Typhus- und Cholerakeime in einem Wasser, welches Natriumhypochlorit in einer Menge enthält, die 0,004 *g* wirksamen Chlors pro 1 *l* entspricht, zum weitaus größten Teil in 10′ abgetötet. Nach Untersuchungen SCHNEIDERs mit Hypochloritlauge *Griesheim* (Gehalt 14% Chlor und 15,4% Ätznatron) waren durch die Lösung 1:1000 (0,014 *Cl*) Typhusbacillen innerhalb 3′ vernichtet. Gegen Pyocyaneusbacillen wirkte die Hypochloritlauge 50mal stärker als Carbolsäure. Abtötung durch die Verdünnung 1:5000 (0,0028 *Cl*) in 9′ im Vergleich zur Carbolwirkung 1:100 in gleicher Zeit.

Antiformin (*D.R.P.* 207 258) ist ein Natriumhypochloritpräparat, das im Verhältnis zum Chlor (3,5 %) einen größeren Alkaligehalt aufweist, s. Bd. **I**, 518 (SCHNEIDER). Mit Antiformin haben sich besonders UHLENHUTH und XYLANDER beschäftigt (*Berl. klin. W.* **1908**, 1346 und *Arbb. Gesundheitsamt* **32**, 158 [1909]). Sie machten die interessante Beobachtung, daß durch die 15—20 %ige Antiforminlösung in tuberkulösem Sputum der Schleim und die Begleitbakterien der Tuberkelbacillen aufgelöst werden, während letztere selbst zurückbleiben. Diese Beobachtung wurde zu einer heute vielfach angewendeten Methode ausgebaut, um Tuberkelbacillen im Sputum nachzuweisen und daraus auch rein zu züchten. Die desinfektorische Wirkung von Antiformin ist erheblich schwächer als die der technischen Natriumhypochloritlauge. Zur Stuhldesinfektion ist es nach FROMME (*Desinfektion* **1910**, 1) nicht geeignet, desgleichen nicht zur Desinfektion von Abwässern (GRIMM, *Desinfektion* **1910**, 302). Nach TUCHLER (*Desinfektion* **1911**, 152) zeigt es in $2^1/_2$- und 5 %iger Lösung keine Wirkung auf Milzbrandsporen. Zur Desinfektion von Wunden diente besonders im Kriege gemäß einem Vorschlage von DAKIN ein wie folgt hergestelltes, als DAKINsche Lösung bezeichnetes Präparat (*Compt. rend. Acad. Sciences* **161**, 115 [1915], *Münch. med. Wchschr.* **1915**, 1522).

Zu einer Lösung von 140 *g* calcinierter Soda in 10 *l* Wasser werden unter Schütteln 200 *g* Chlorkalk hinzugefügt, nach 30′ filtriert und mit etwa 40 *g* Borsäure bis zur Neutralisation versetzt.

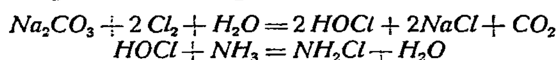
Des weiteren sei auf die Arbeiten von RACE, RIDEAL sowie OLSZEWSKY (*Chem.-Ztg.* **51**, 269 [1927] und ebenda **52**, 141 [1928]) hingewiesen. Darnach wirken Gemische von unterchlorigsauren Salzen und NH_3 bedeutend stärker desinfizierend als ohne Ammoniak, anscheinend infolge Bildung von Monochloramin.

Zweckmäßig stellt man nach dem *D. R. P.* 306 193 der DEUTSCHEN SOLVAYWERKE A. G. aus Soda und Chlor eine Lösung von unterchloriger Säure her, die dann mit NH_3 umgesetzt wird.

$$Na_2CO_3 + 2\,Cl_2 + H_2O = 2\,HOCl + 2NaCl + CO_2$$
$$HOCl + NH_3 = NH_2Cl + H_2O$$

Auch mit Ammoniakwasser und Chlor läßt sich der gleiche Effekt erzielen (CHLORATOR G. M. B. H., Berlin). Das Verfahren eignet sich besonders zur Desinfektion von Schwimmbeckenwasser.

Für die Wundbehandlung haben die Chloramine seit dem Kriege Bedeutung gewonnen, besonders das von DAKIN empfohlene Paratoluolsulfochloramidnatrium $C_6H_4(CH_3) \cdot SO_2 \cdot NClNa$, das eine krystallinische, 12,6 % Cl enthaltende, in fester Form völlig haltbare Verbindung darstellt, s. Bd. **I**, 192. Nach DOLD ist eine Lösung 1:100000 gegenüber Staphylokokken und Streptokokken etwa ebenso wirksam wie eine 1 ‰ige Carbolsäurelösung. In Deutschland werden derartige Substanzen unter dem Namen Chloramin (*Heyden*) und Pantosept, d. i. *N*-Dichlor-p-sulfamid-benzoesaures Natrium


CO_2Na—⬡—$SO_2 \cdot NCl_2$ (CHEM. FABRIK EHRENSTEIN bei Ulm a. d. Donau), in den Handel gebracht. Nach DOBBERTIN, der über sehr gute therapeutische Erfolge bei der Wundtherapie mit 0,5—0,25 %igen Lösungen des HEYDENschen Präparats berichtet, beruht die desinfizierende Wirksamkeit des p-Toluolsulfochloramidnatriums auf dem Freiwerden von Sauerstoff in statu nascendi; daneben entsteht noch das völlig indifferente, gelöst bleibende Toluolsulfamid sowie Kochsalz, das, als hypertonische Lösung, eine starke Wundsekretion mit mechanischer Ausschwemmung des infektiösen Materials bewirken soll. Nach DOLD ist das Chloramin als 0,25—1 %ige Lösung auch zur Händedesinfektion wegen seiner starken Desinfektionskraft und seiner geringen Giftigkeit sehr gut zu gebrauchen.

Unzweifelhaft die größte Verbreitung unter allen Desinfektionsmitteln besitzt der Chlorkalk, der im wesentlichen aus unterchlorigsaurem Kalk [$Ca(OCl)_2$] besteht, außerdem aber noch Chlorcalcium und Ätzkalk enthält. In frisch bereitetem Zustande enthält er etwa 35 % Chlor, doch nimmt der Chlorgehalt bei nicht absolut trockener Aufbewahrung sehr rasch ab; das *D. A. B.* 6 schreibt einen Mindestgehalt von 25 % Chlor vor. Seine Wirksamkeit beruht auf der Abspaltung von freiem Chlor und Sauerstoff. CHAMBERLAND und FERNBACH (Ann. Inst. Pasteur **7**, 433 [1893]) ver-

wenden für die Herstellung einer wirksamen Chlorkalklösung 100 *g* Chlorkalk, die sie allmählich in 1200 *g* Wasser eintragen. Nach dem Absetzen und Filtrieren erhält man so eine Lösung, die bei frischem, vollwertigem Chlorkalk 7,7 *g* Chlor pro 1 *l* enthält. Bei der Bereitung der Chlorkalkmilch nach der amtlichen Desinfektionsanweisung wird. 1 *l* Chlorkalkpulver in 5 *l* Wasser eingerührt. Die Chlorkalklösungen verlieren viel an Wirkung bei Gegenwart organischer Substanzen. In Abortgruben und bei der Fäkaldesinfektion entfalten die Lösungen keine genügende Tiefenwirkung. Zur Sterilisation von Trinkwasser steht der Chlorkalk hinter dem freien Chlor zurück und hat sich nicht bewährt; ebensowenig zur Händedesinfektion. Der Hauptnachteil des Chlorkalkes ist seine wechselnde Zusammensetzung, die eine richtige Dosierung im einzelnen Fall ziemlich unmöglich macht.

Die Alkalisalze der Chlorsäure, z. B. das Kaliumchlorat, besitzen nicht die geringste Desinfektionswirkung. Nach Versuchen SCHNEIDERS konnten z. B. bei der bekannten Zahnpasta „Pebeco" (Kaliumchlorat 33%) weder desinfizierende noch nennenswerte antiseptische Eigenschaften festgestellt werden. Das Kaliumpermanganat ist ein altbekanntes Desinfektionsmittel von guter Leistungsfähigkeit. ROBERT KOCH fand, daß die 5%ige Lösung Milzbrandsporen innerhalb eines Tages vernichtete. KRÖNIG und PAUL konstatierten Abtötung in 40′ durch die 3,95%ige Lösung. Gegenüber den vegetativen Formen dürften wohl in allen Fällen 1%ige Lösungen genügen. Durch Säuren wird die Wirksamkeit des Kaliumpermanganats erhöht. Zu erwähnen ist hier auch das Calciumpermanganat, das zur Desinfektion von Trinkwasser in kleinem Maßstabe (Expeditionen u. s. w.) gute Dienste leistet, da es in unlösliches Calciummanganit übergeht, also nicht wie $KMnO_4$ Ätzkali liefert. Die Wirkung von Kaliumbichromat auf Milzbrandsporen ist nach KRÖNIG und PAUL (l. c.) sehr gering. Durch die 7,35%ige Lösung war eine Abtötung noch nicht nach 4 Tagen erfolgt. Durch Säurezusatz (Bildung von Chromsäure) findet gleichfalls eine Erhöhung der Desinfektionswirkung statt. Ein praktisches Interesse besitzt das Kaliumbichromat als Desinfektionsmittel nicht.

5. Superoxyde.

Für Desinfektionszwecke kommen nur in Betracht Wasserstoffsuperoxyd, die Alkalisuperoxyde und das Barium-, Calcium- und Magnesiumsuperoxyd. Wasserstoffsuperoxyd ist in der bekannten 3 *Gew.-%* haltenden Lösung und in stärkerer Konzentration von 30 *Gew.-%* (Perhydrol) im Handel. Es spaltet unter dem Einfluß vieler katalytisch wirkender Stoffe Sauerstoff ab; ebenso zerlegen Fermente, Enzyme wie auch die Bakterien selbst die Wasserstoffsuperoxydlösungen. Nach KRÖNIG und PAUL wurden Milzbrandsporen von einer 3%igen Wasserstoffsuperoxydlösung in etwa 6 Minuten abgetötet, 1%ige Lösungen neutralen Wasserstoffsuperoxyds töteten Staphylokokken erst zwischen 45—60′ ab. Die verhältnismäßig geringe Desinfektionswirkung des neutralen Wasserstoffsuperoxyds wird nach CRONER durch Zusatz von Säuren gesteigert; wesentlich verstärkend wirkt auch mäßige Temperaturerhöhung. Das Wasserstoffsuperoxyd und das in analoger Weise wirkende Natriumperborat finden vielfach zu therapeutischen Zwecken und als Mundpflegemittel Verwendung. Zubereitungen der letzten Art sind z. B. das Perhydrolmundwasser und die Pergenoltabletten. Die Desinfektionswirkung dieser Präparate wurde von SCHNEIDER sehr gering befunden (*Hyg. R.* **1911**, Nr. 8). Mit der desinfizierenden Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd in statu nascendi haben sich CHRISTIAN und CRONER beschäftigt. Bariumsuperoxyd spielt indirekt eine Rolle zur Entwicklung von Formaldehyd für Raumdesinfektion (s. d.).

6. Metalle.

Silber, Kupfer und Quecksilber besitzen nach W. D. MILLER, C. v. NÄGELI, v. BEHRING, THIELE und WOLF (*Arch. Hygiene* 34, 43) in kompaktem Zustande bactericide Eigenschaften, ohne daß dabei ihre Substanz in wägbarer Weise abnimmt. Palladium-, Zink-, Kupfer- und Magnesium-

pulver zeigten auf Agarplatten eine von Kolonien freie Randzone. Dagegen erwiesen sich als unwirksam, selbst in Pulverform, Gold, Platin, Eisen und Aluminium. Praktisch wichtig ist die Beobachtung v. ESMARCHS (*Hyg. R.* **11**, 49), daß auf Türklinken von Messing Streptokokken bereits nach 5', Diphtheriebacillen nach 2', Prodigiosus nach 9^h abgestorben waren. Bei Eisen und Nickel war die Wirkung beträchtlich geringer. BITTER (*Ztschr. Hyg. Infekt. Krankh.* **69**, 483) beobachtete nach dem Aufstreichen von Bakterienaufschwemmungen in dünner Schicht auf Metalle und Metallegierungen, daß die Abtötung bei Kupfer am schnellsten erfolgte; hieran schlossen sich Messing, Silber, Gold, Blei, Platin, Nickel, Aluminium, Zinn, Gußeisen, Zinkblech und Stahl. Typhusbacillen an Kupfer waren nach 1^h abgetötet, bei Stahl waren 16^h notwendig. Auch mit Oxyden und Schmutz behaftete Metalle zeigten dieselben bactericiden Eigenschaften wie die blanken. Bringt man Metalle oder Metallegierungen für einige Zeit in Wasser, so nimmt dieses bactericide Eigenschaften an. Der Einfluß des Kupfers ist auch hier am stärksten. Diese Erscheinung wurde zuerst von NÄGELI an Algen in Süßwasser für folgende Metalle: Kupfer, Silber, Blei, Zink, Eisen und Quecksilber festgestellt und mit Bezug auf Bakterien von CHRISTIAN genauer studiert (*Desinfektion* 4, 217). Die Menge der Metalle, die in Wasser gelöst wird, ist so gering, daß sie in 5—10 *l* nicht bestimmt werden konnte. Daher bezeichnet NÄGELI die Wirkung als eine oligodynamische. Während die meisten Autoren den Standpunkt vertreten, daß diese oligodynamische Wirkung als chemische Giftwirkung aufzufassen und auf kleinste, als Salze in Lösung gegangene Spuren der Metalle zurückzuführen sei, hat P. SAXL (Wiener klin. Wchschr. **1917**, Nr. 23) den Nachweis zu erbringen versucht, daß es sich bei diesem Phänomen um eine neue, bisher gänzlich unbekannte und ihrem Wesen nach noch unaufgeklärte physikalische Energie handle. Diese Annahme wurde indessen durch zahlreiche Untersuchungen anderer Autoren endgültig widerlegt (BAUMGARTEN u. LUGER, SCHLOSSBERGER, BECHHOLD, LAUBENHEIMER, DÖRR u. a.). Es konnte direkt nachgewiesen werden, daß durch Oxydationseinflüsse oder durch die in den Nährmedien u. s. w. enthaltenen Säuren minimale Metallmengen in Lösung gehen, die von den in dem Medium enthaltenen Bakterien durch Adsorption festgehalten werden und so zur Wirkung gelangen.

Die in manchen Gegenden benutzte Methode, Wein, der zum Kahmigwerden neigt, während ganz kurzer Zeit in kupfernen Gefäßen aufzubewahren, hängt offenbar mit der desinfizierenden Wirkung von Spuren von Cu, die hierbei in Lösung gehen, zusammen.

7. Salze der Leicht- und Schwermetalle.

Unter den ersten ist nur die essigsaure Tonerde zu nennen. Den 4—8%igen Lösungen kommen nach AUFRECHT einige desinfizierende Eigenschaften zu. Besser wirksam soll das der essigsauren Tonerde ähnlich zusammengesetzte Präparat Lenicet (*D. R. P.* 160 348) sein. Den Zink-, Wismut- und Nickelsalzen kommen stärker desinfizierende Eigenschaften nicht zu; sie besitzen aber eine kräftige antiseptische Wirkung, und besonders die Zinksalze (Zinkchlorid und Zinksulfat) spielten früher eine bedeutende Rolle in der Heilkunde.

Von KRÖNIG und PAUL wurde bei Blei-, Kobalt-, Platin-, Cadmium- und Chromsalzen eine sehr geringe Desinfektionswirkung gegen Milzbrandsporen festgestellt. Eisenchlorid vernichtete nach ROBERT KOCH in 5%iger Lösung Milzbrandsporen nach 6 Tagen. Nach SCHEUERLEN und SPIRO (*Münch. med. Wochschr.* **44**, 81 [1897]) wurden durch 1%iges Eisenchlorid Typhusbacillen in Aufschwemmung in weniger als 1' abgetötet. Eisenvitriol wirkt erheblich schwächer, sehr schlecht Ferrocyankalium. Nach GREEN (*Ztschr. Hyg. Infekt. Krankh.* **13**, 495) besitzen lösliche Kupfersalze, namentlich das Kupferchlorid, einen nicht unbeträchtlichen Desinfektionswert. Zur Abtötung von Milzbrandsporen wurden nach KRÖNIG und PAUL sehr hohe Konzentrationen und eine lange Dauer benötigt. Hierbei zeigten sich am besten wirksam Kupferbromid und -chlorat. Diesen folgten dann das Nitrat und Chlorid, während an letzter Stelle das Sulfat stand. Eine große Rolle spielen die Kupfersalze, insbesondere der Kupfervitriol, das Kupfercarbonat bei der Bekämpfung einer Reihe von Pflanzenkrankheiten, die durch Pilze hervorgerufen werden (Kupferkalk- und Kupfersodabrühe s. Schädlingsbekämpfung).

Die Quecksilbersalze. Die bactericide Wirkung des Sublimats wurde bereits anfangs der Siebzigerjahre von PASTEUR erkannt. Mit dem genauen Studium seiner Desinfektionswirkung beschäftigte sich dann ROBERT KOCH etwa 10 Jahre später. Auf die desinfektorische Wirkungsweise des Sublimats, wie der Schwermetallsalze überhaupt, ist schon in der Einleitung zu den chemischen Desinfektionsmitteln hingewiesen worden. GEPPERT (Berl. klin. Wchschr, **26**, 786 [1889]) zeigte, daß man die Desinfektionskraft des Sublimats überschätzt hatte. Besonders aber geht aus den Untersuchungen von OTTOLENGHI (*Desinfektion* **1**, 211 [1908]; **2**, 205 [1909]; **3**, 73 [1910]; **4**, 65, 113 [1911]) und deren Nachprüfung von CRONER und NAUMANN (*Dtsch. med. Wchschr.* **1911**, 1794) deutlich hervor, daß ein großer Teil der Wirkung auf Konto einer allerdings bei Sublimat außerordentlich starken Entwicklungshemmung zu setzen ist. Während z. B. KRÖNIG und PAUL fanden, daß Milzbrandsporen durch 0,11 %ige Sublimatlösung bereits in 2^h abgetötet waren, konnte OTTOLENGHI bei Ausschaltung der entwicklungshemmenden Eigenschaften in 2,71 %iger Sublimatlösung noch nach 9 Tagen

lebende Milzbrandsporen nachweisen. Auch bei Staphylokokken gelang CRONER und NAUMANN nach 4tägiger Einwirkung von 0,1 %iger Sublimatlösung noch eine Weiterzüchtung. Immerhin bleibt bei dem Sublimat eine so respektable Desinfektionswirkung, daß es auch in Zukunft mit an erster Stelle unter den Desinfektionsmitteln rangieren dürfte. Eiweißsubstanzen, wie Blut, Eiter, Serum, werden durch Sublimat gefällt. Diese Quecksilber-Albumin-Niederschläge haben nach PETZMANN keine bactericiden Eigenschaften mehr (*Hyg. R.* **19**, 693); sie haben aber die Eigentümlichkeit, durch Kochsalz und andere Neutralsalze wieder aufgelöst zu werden. Auch wird durch einen vorherigen Kochsalzgehalt die Eiweißfällung verhindert; das gleiche wird durch einen Zusatz gewisser Säuren erreicht (Salzsäure, Weinsäure). In beiden Fällen wird aber sowohl durch den Kochsalz- wie durch den Säurezusatz die Wirkung des Sublimats etwas, wenn auch nicht wesentlich, vermindert. Für den praktischen Gebrauch kommt Sublimat in Pastillen à 2 und 1 *g* mit einem Gehalt von 50 % Kochsalz und mit Eosin gefärbt in den Handel. Diese Pastillen sind infolge des Kochsalzzusatzes hygroskopisch und müssen trocken aufbewahrt werden. Für gewöhnlich wird das Sublimat in Lösungen von 0,1 – 0,2 % verwendet. Häufig treten bei Wundspülungen und Ausspülungen sowie auch bei der Händedesinfektion Vergiftungen auf (Sublimatekzem). Manche Personen leiden direkt an Sublimatidiosynkrasie. Ein großer Nachteil des Sublimats ist, daß seine Lösungen Instrumente angreifen.

Als Ersatz für das Sublimat ist besonders das Quecksilberoxycyanid empfohlen worden. Es wirkt schwächer als Sublimat, reizt weniger und soll Instrumente nicht angreifen. Von M. EMMEL wurden die *D. R. P.* 121 656, 157 663 und 257 315 auf Desinfektionsmittel aus Quecksilberoxycyanid genommen, die Instrumente nicht angreifen. Eine einfache Bereitung von Quecksilberoxycyanidlösungen durch Zusammenmischen von Quecksilberchlorid, Quecksilbercyanid und Kali- oder Natronlauge beschreiben E. RUPP und F. LEHMANN (*Apoth. Ztg.* **1908**, 793). Ein weiteres Sublimatersatzpräparat ist das Sublamin (*Schering*), Doppelsalz von 1 *Mol.* Quecksilbersulfat mit 2 *Mol.* Äthylendiamin (*D. R. P.* 74634). Die Wirkung des Sublamins (*Hg* 44 %), das in ähnlichen Tabletten wie Sublimat in den Handel kommt und in Lösung schwach alkalisch reagiert, wird von CRONER und NAUMANN günstig beurteilt. Desinfektionsmittel, bestehend aus Doppelsalzen von Hexamethylentetramin mit Quecksilbersalzen, sind durch *D. R. P.* 187 697 und *Zus. P.* 196 060 geschützt. Von weiteren Quecksilberdesinfektionspräparaten seien noch erwähnt das Asterol = Hydrarg. sulfophenylicum und das Hydrarg. arsenicosum. D. MACFARLAN (Amer. Journ. of the med. Sciences **159**, 586, 1920) empfiehlt an Stelle des Sublimats das sowohl in Wasser wie auch in Alkohol und Aceton lösliche Quecksilberkaliumjodid, das eine bedeutend geringere Giftigkeit besitzt, zur Wund- und Händedesinfektion; Eiweißkörper werden durch die Verbindung nicht ausgefällt. Zu erwähnen wären ferner noch das als Mercurophen bezeichnete Natriumoxymercuri-o-nitrophenolat (J. F. SCHAMBERG, J. A. KOLMER, G. W. RAIZISS und M. E. TRIST, Journ. of infect. Dis. **24**, 547 [1919]) und das Mercurochrom 220, eine Verbindung von Quecksilber und Fluorescein (H. H. YOUNG, E. C. WHITE und E. O. SWARTZ, Journ. Am. med. Ass. **73**, 1483 [1919]), die beide trotz starker Desinfektionswirkung nur eine geringe Giftigkeit besitzen. Von Interesse sind ferner eine Reihe organischer Quecksilbersalze und Doppelsalze, die sich von aromatischen Carbonsäuren, Oxycarbonsäuren und ihren Substitutionsprodukten ableiten (*Bayer, D. R. P.* 224 435, 224 864, 227 391, 229 574, 229 575, 229 781, 231 092; *Heyden, D. R. P.* 216 267 und KERB, *D. R. P.* 247 625). Literatur über Desinfektionswirkung: SCHÖLLER und SCHRAUTH, *Ztschr. Hyg.* **66**, 497 [1910]; **70**, 24 [1911]. Praktische Bedeutung besitzt noch das *Na*-Salz der Oxyquecksilber-o-toluylsäure (Afridol, Bd. **I**, 181, und Afridolseife, *I. G.*). Literatur hierüber: SCHRAUTH und SCHÖLLER, Med. Klinik **1910**, 1405; SCHRAUTH, Verh. Ges. D. Naturf. **1912**, 511; *Seifensieder-Ztg.* **1910**, 541, 563, 1276 und 1323.

Silbersalze. Nächst den Quecksilbersalzen sind die Silbersalze die am stärksten wirkenden metallischen Desinfizienzien. Für eine große Reihe von ihnen stellten KRÖNIG und PAUL die Desinfektionswirkung fest. Am wirksamsten waren Silbernitrat, -chlorat und -perchlorat. Außer dem Silbernitrat besitzt das Fluorsilber praktische Bedeutung. Ein derartiges Präparat war unter der Bezeichnung Tachiol im Handel. Gleich den Quecksilbersalzen erzeugen die Silbersalze in eiweißhaltigen Lösungen Niederschläge. Man war daher bestrebt, auch hier für die medizinische Praxis Desinfektionspräparate herzustellen, die mit Serum keine Niederschläge ergeben, u. zw. erreichte man dies durch Verwendung von Schutzkolloiden. Als derartige Silberpräparate sind zu nennen: Albargin, Bd. **I**, 193, Sophol, Protargol, Argentamin, Bd. **I**, 576. Die meisten dieser Präparate sind in reinem Wasser schwer löslich.

8. Desinfektionsmittel organischer Art.

Mit Ausnahme der bereits unter den Säuren erwähnten organischen Säuren und der organischen Quecksilberverbindungen waren die bisher besprochenen Produkte anorganischer Natur. Von wesentlich größerer Bedeutung sind nun die organischen Stoffe, unter ihnen hauptsächlich diejenigen der aromatischen Reihe, von besonderer Wichtigkeit endlich die Phenole.

a) Kohlenwasserstoffe. Die Kohlenwasserstoffe der Fettreihe besitzen allein als Desinfektionsmittel keine Bedeutung; sie spielen nur eine sekundäre Rolle, indem sie in Form der Petrol- und Mineralöle bei den saprolartigen Desinfektionsmitteln Träger der Desinfektionsstoffe (Phenole) sind; sie werden bei den Phenolen besprochen. Ausgesprochen bactericide Eigenschaften besitzen die Kohlenwasserstoff-Teeröle der aromatischen Reihe. Diese Eigenschaften nehmen mit steigendem Kohlenstoffgehalt zu. Die praktische Bedeutung der aromatischen Kohlenwasserstoff-Teeröle liegt in ihren die Desinfektionswirkung der Phenole unterstützenden Eigenschaften, die in erster Linie entwicklungshemmender Art sind, neben denen aber auch desinfektorische Kräfte in Frage kommen (H. SCHNEIDER, *Desinfektion* **1912**, 138, Abs. 2). Die entwicklungshemmenden Eigenschaften mancher Teerbestandteile, z. B. des Naphthalins, besonders des Rohnaphthalins, sind außerordentlich stark. Auf diese Verhältnisse wird des weiteren unter Desinfektionsmittelprüfung eingegangen. Damit die Teerölkohlenwasserstoffe ihre entwicklungshemmenden und desinfektorischen Kräfte entfalten können, ist es nötig, sie in eine gute Emulsionsform zu bringen, was mittels Seifen und der Kresole, bei manchen Desinfektionsmitteln an Stelle der Seife auch durch Leim, Dextrin, Casein oder ähnliche Stoffe bewerkstelligt wird. Die eigentlichen teerölhaltigen oder kreolinartigen Desinfektionsmittel werden an späterer Stelle unter den phenolhaltigen Desinfektionspräparaten besprochen, weil sie in erster Linie den Phenolen ihre Wirksamkeit verdanken. Eine ausgedehnte Verwendung finden die Teeröle als sog. Carbolineum (meist in Verbindung mit Seife) zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten, speziell zur Vernichtung tierischer Schädlinge.

b) Die Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe. Nach BOILLAT (*Journ. prakt. Chem.* 25, 1309 [1882]) sind Tetrachlorkohlenstoff, Hexachloräthan und Tetrachloräthylen ohne jeglichen Einfluß auf die Fäulnis. Dagegen werden in dem *D. R. P.* 263 332 (HOFFMANN-LA ROCHE) den Halogenäthylenen gegenüber den gesättigten Halogenkohlenwasserstoffen der aliphatischen Reihe bemerkenswerte Desinfektionskräfte zugesprochen. Nach Untersuchungen von SCHNEIDER besitzen Dichloräthylen, Perchloräthylen und auch Tetrachlorkohlenstoff, mit Seife in Lösung gebracht, nur sehr geringe oder kaum nennenswerte desinfizierende Eigenschaften. Eine davon abweichende günstige Desinfektionswirkung zeigte nur Perchloräthylen, doch reicht sie nicht aus, um dem Produkte unter Berücksichtigung anderer Verhältnisse eine praktische Bedeutung zu verleihen.

Das Chloroform besitzt nach R. KOCH in unverdünntem Zustande keine Desinfektionswirkung. Nach SALKOWSKI (*Dtsch. med. Wchschr.* 1888, 309) sollen durch die gesättigte wässerige Lösung (0,75%) Milzbrandbacillen in $1/2^h$ vernichtet werden, Milzbrandsporen noch nicht in 24^h. Eine größere Empfindlichkeit gegen Chloroformwasser kommt den Choleravibrionen zu. KIRCHNER (*Ztschr. Hyg.* 8, 465 [1890]) empfiehlt einen Chloroformzusatz zu Serum, um es durch mehrmonatiges Stehen steril zu erhalten, doch muß es schon vorher möglichst steril entnommen sein. Nach demselben Autor zeigen die $1/4-1$%igen Chloroformlösungen eine verhältnismäßig günstige Wirkung gegenüber den vegetativen Formen der Bakterien. Gegen Milzbrandsporen war die Wirkung jedoch sehr gering. Das Jodoform besitzt keine desinfizierenden Eigenschaften (M. EUGLING, Ztrlbl. für Bakteriologie I. Abt. Orig. **60**, 397 [1911]). Seine antiseptische Wirksamkeit verdankt es einer Zersetzung in den infizierten Wunden, wobei nach BEHRING antiseptisch wirkende lösliche Jodverbindungen entstehen.

c) Sulfosäuren der Kohlenwasserstoffe. Nach Untersuchungen SCHNEIDERS wirken die α- und β-Monosulfosäure des Naphthalins in 1%iger wässeriger Lösung auf Staphylokokken (an Seidenfäden angetrocknet) in 15—30′ abtötend. Milzbrandsporen (an Seidenfäden) wurden durch die 5%ige Lösung der technischen β-Säure in 4 Tagen, durch die 5%ige Lösung der technischen α-Säure in 3 Tagen vernichtet. Gereinigte β-Säure bewirkte Abtötung schon nach 2 Tagen. Die Alkali-, Kalk- und Zinksalze sind ohne Bedeutung.

d) Die Alkohole. Der Äthylalkohol als wichtigster Repräsentant der Alkoholgruppe wirkt in *konz.* Zustande nicht oder nur wenig desinfizierend; er entfaltet erst bei seiner Verdünnung mit Wasser desinfektorische Kräfte, u. zw. wird die beste Wirkung in Alkohol von 50—70% erzielt. BEYER (*Ztschr. Hyg.* **70**, 225 [1911]), E. FREY, (*Dtsch. med. Wchschr.* **1912**, Nr. 35) u. a. fanden, daß 70 *Gew.*-% haltender Alkohol alle anderen Konzentrationen bei weitem an bactericider Kraft übertrifft, u. zw. wirkte er 30mal stärker als der 60%ige und 40mal stärker als der 80%ige Alkohol. Nach ihm sind Alkoholkonzentrationen unter 60% und über 80% für die praktische Desinfektion wertlos. Die Unwirksamkeit des *konz.* Alkohols beruht vermutlich auf seiner eiweißkoagulierenden Wirkung. Es ist anzunehmen, daß der hochkonzentrierte Alkohol die Hülle der Bakterien zum Schrumpfen bringt und durch Bildung einer Schutzschicht die Keime selbst vor der Giftwirkung bewahrt. Andererseits bleibt in Gegenwart von Wasser die Bakterienhülle aufgeweicht, so daß das schädigende Agens in das Bakterienprotoplasma eindringen und dort zur Wirkung gelangen kann. Nach WIRGIN (Ztschr. Hyg. **46**, 149 [1904]) sowie H. STADLER (*Arch. Hygiene* **73**, 195 [1911]) wirken im übrigen die Alkohole entsprechend ihren *Mol.-Gew.* So wird z. B. nach den Angaben WIRGINS das Wachstum der Staphylokokken durch eine 8%ige Methylalkohollösung bzw. durch eine 6%ige Äthylalkohollösung bzw. durch eine 4%ige Propylalkohollösung bzw. durch eine 1%ige Amylalkohollösung gehemmt. Entsprechende Werte stellte STADLER bei Benutzung von Colibacillen als Testobjekt fest. Dabei konnte er auch die Beobachtung ROB. KOCHS, daß Allylalkohol besonders stark entwicklungshemmend wirkt, bestätigen; nach STADLER sind die besonderen antiseptischen Eigenschaften dieses Alkohols, der etwa $3^1/_2$mal stärker wirkt als Amylalkohol, durch die doppelte Bindung ($CH_2=CH\cdot CH_2\cdot OH$) bedingt. Ebenso wie der Äthylalkohol entfalten auch die übrigen Alkohole in Gegenwart von Wasser ihre maximale Wirksamkeit; nach WIRGIN liegt z. B. beim Methylalkohol das Optimum bei 60—70%, beim Propylalkohol bei 30%.

Die tertiären Alkohole zeigen hinsichtlich ihrer desinfizierenden Wirksamkeit nach WIRGIN ein abweichendes, keinen Parallelismus mit den Molekulargewichten aufweisendes Verhalten. Glycerin entfaltet sowohl in *konz.* wie auch in verdünntem Zustande nur eine geringe Desinfektionswirkung (E. LEVY und E. KRENCKER, *Hyg. R.* **18**, 323 [1908]), dagegen wird es zur Konservierung von Fermentlösungen, Pocken-

lymphe u. dgl. viel verwendet. Man darf wohl annehmen, daß die Wasserentziehung durch das Glycerin für seine Wirkung maßgebend ist.

Von den Chirurgen und Gynäkologen wird vielfach der Seifenspiritus (Spiritus saponatus offic.), besonders in warmem Zustande. zur Desinfektion der Hände angewendet. Er dringt tief in die Hautfalten ein und zeigt bei längerer Einwirkung und gleichzeitiger mechanischer Behandlung der Hände mittels Bürste eine gute Wirksamkeit. Kombiniert wird die Seifenspiritusdesinfektion vielfach mit anderen Desinfektionsmitteln, oder es findet eine Nachdesinfektion mit solchen statt. Eine günstige Desinfektion sollen nach *D. R. P.* 237 408 (*Flörsheim*) noch die Heptyl- und Octylalkohole entfalten, wenn sie mittels Seife oder sonstwie in Lösung gebracht werden.

e) Die Aldehyde und Ketone. Eine bedeutende Rolle spielt nur der Formaldehyd. Von anderen Körpern dieser beiden Gruppen wurden der Trichloracetaldehyd (Chloralhydrat) und das Aceton geprüft. Beide besitzen aber keine nennenswerte Desinfektionswirkung. Auf die desinfizierenden Eigenschaften des Formaldehyds wiesen zuerst O. Löw und Buchner und Segal hin (*Münch. med. Wchschr.* **1889**, Nr. 20 und 24).

Die gesättigte wässerige Formaldehydlösung von 40 *Vol.-%* = etwa 37 *Gew.-%*, *spez. Gew.* 1,12 („Formalin", „Formol"), wird in der ärztlichen Praxis wenig gebraucht, da sie auch noch in sehr verdünntem Zustande ätzende Eigenschaften besitzt und nicht selten Ekzeme erzeugt. Wie bei Sublimat ist auch die desinfektorische Wirkung der wässerigen Formaldehydlösung zu Anfang erheblich überschätzt worden. Typisch für Formaldehyd ist seine auffallend kräftige Wirkung auf Bakteriensporen, gegen welche er ganz bedeutend mehr leistet als die Phenole und ihre Derivate. Gegen andere resistente Krankheitserreger, besonders gegen Staphylokokken, zeigen dagegen die Formaldehydlösungen nur eine geringe Wirkung. Durch Säurezusatz wird die Wirkung des Formaldehyds erheblich verstärkt. Besonders tritt die von Schneider beobachtete starke Desinfektionswirkung von Formaldehyd-Oxalsäure-Mischungen hervor (*D. R. P.* 189 960). Durch Ammoniak wird die Desinfektionswirkung von Formaldehyd so gut wie aufgehoben (Bildung von Hexamethylentetramin); ebenso sind die Additionsprodukte, die Formaldehyd mit schwefligsauren und cyanwasserstoffsauren Salzen bildet, desinfektorisch unwirksam. Im übrigen ist bei Formaldehyd in allen Verbindungen die Desinfektionswirkung aufgehoben, bei welchen er in eine feste Bindung eingetreten ist, wie z. B. bei den Diphenylmethanderivaten. Die meisten der praktisch gebrauchten Desinfektionsmittel auf Basis von Formaldehyd enthalten neben diesem eine Seife, durch welche die Ätzwirkung zum großen Teil aufgehoben und in manchen Fällen auch die Desinfektionskraft des Formaldehyds verstärkt wird. Die Desinfektionswirkung der Formaldehydseifenpräparate ist bei gewöhnlicher Temperatur, wenn resistente Bakterien, z. B. Staphylokokken, in Frage kommen, selbst in stärkeren Konzentrationen von z. B. 5% und darüber keine genügende. Erst bei gesteigerter Temperatur auf 35° und darüber ist die Wirkung brauchbar, wie dies zuerst von Schneider bei Lysoform gezeigt wurde (*Dtsch. med. Wchschr.* **32**, 215 [1906]). Durch Temperatursteigerung von 17° auf 37° wird bei diesem die Desinfektionswirkung auf etwa das 6fache erhöht. Lysoform mit einem Formaldehydgehalt von 6—7% und einem Kaliseifengehalt, der etwa 20% Fettsäure entspricht, ist das älteste der Formaldehydseifenpräparate (*D. R. P.* 141744 und *Zus. P.* 145 390). Neben diesem bringt die Lysoform-Gesellschaft noch für grobe und Wäschedesinfektionszwecke das Rohlysoform in den Handel, das sich in seiner Zusammensetzung nicht wesentlich vom Lysoform unterscheidet. Dem Lysoform an Desinfektionskraft erheblich überlegen ist das von H. Schneider aufgefundene Morbicid (Schülke & Mayr A.-G., Hamburg). Seiner Herstellung liegt die Beobachtung zugrunde, daß die Harzseife die Desinfektionswirkung des Formaldehyds derart verstärkt, daß Morbicid mit einem Gehalt von nur 12% Form-

aldehyd die gleiche Desinfektionskraft aufweist wie Formalin oder Formol mit 37 *Gew.-%* (H. Schneider, *Dtsch. med. Wchschr.* **1909**, Nr. 4); die Formaldehydwirkung ist also auf das 3fache gesteigert. Die Seife in Morbicid besteht aus einem Gemisch von Harz- und Fettseife, in Morbicid „technisch" nur aus Harzseife. Durch mäßige Temperaturerhöhung wird die Desinfektionswirkung von Morbicid gleichfalls bedeutend gesteigert.

Von sonstigen Formaldehydseifenpräparaten seien noch erwähnt: Parisol, Formlution, Bactoform und Festoform. Septoforma ist eine Lösung von Dioxydinaphthylmethan in alkoholischer Kaliseife (*D. R. P.* 142017). Eine Mischung von 40%iger Formaldehydlösung mit Kresol wird als Desinfiziens in der zahnärztlichen Praxis vielfach gebraucht (Trikresolamin, *Schering*).

f) Seifen. Die Wirkung der gewöhnlichen Seifen auf Bakterien ist an sich nicht erheblich. Trotzdem spielen sie, insbesondere die Kaliseifen, ein wichtige Rolle durch das Zusammenwirken mit Desinfizienzien. Hierbei kommt oft eine Kollektivwirkung aus Seife und Desinfiziens zustande, die die Wirkung der beiden Bestandteile erheblich übertrifft. Die Desinfektionswirkung der Seifen wurde von Reichenbach (*Ztschr. Hyg. Infekt. Krankh.* **59**, 296 [1908]) systematisch untersucht. Er stellte fest, daß den Salzen der ungesättigten Fettsäuren, deren Hauptrepräsentant die Ölsäure ist, fast keine Desinfektionswirkung zukommt. Hingegen konnte er zeigen, daß die Seifen, welche sich von den gesättigten hochmolekularen Fettsäuren ableiten, stark desinfizierende Eigenschaften besitzen. Am besten wirksam erwiesen sich die Alkalisalze der Palmitinsäure; an zweiter Stelle stand die Stearinsäure. Eine nicht unerhebliche Rolle bei der Desinfektionswirkung der Seifen scheinen die hydrolytischen Verhältnisse zu spielen. Bei den Seifen der gesättigten Fettsäuren ist nämlich die Hydrolyse viel größer als bei denen der ungesättigten. Von großem Interesse ist ferner die Beobachtung von Reichenbach, daß durch ein Plus von freiem Alkali das Kaliumoleat eine desinfizierende Wirksamkeit erlangt, welche diejenige der doppelt so starken Kalilösung erheblich übertrifft. Hieraus läßt sich schließen, daß die billigen Schmierseifen, die neben einem Füllmittel gewöhnlich noch freies Alkali enthalten, die desinfektorisch besten sind. Auch der Harzseife kommt nach Reichenbach eine bessere Desinfektionswirkung als den gewöhnlichen Seifen zu. Die Naphthaseifen, die in Rußland als Nebenprodukt der Petroleumraffination gewonnen werden und Alkalisalze von hochmolekularen Naphthensäuren sind, bieten kein besonderes Interesse als Desinfektionsmittel.

Die sog. medizinischen Seifen wirken entsprechend ihrem Gehalt an wirksamem Desinfektionsmittel, vorausgesetzt, daß dieses mit der Seife nicht eine unlösliche und unwirksame Verbindung eingeht, wie es z. B. bei den Quecksilbersalzen der Fall ist. Sublimatseife ist desinfektorisch wertlos. Die sonstigen festen medizinischen Seifen, wie z. B. Teerseife, Lysolseife, Lysoformseife u. s. w., wirken bis zu einem gewissen Grade antiseptisch. Eine eigentliche Desinfektionswirkung kommt ihnen aber kaum zu. Man suchte Quecksilber noch in Form von Quecksilbereiweißverbindungen in die Seife einzuführen (Sapoderminseife); aber, wie wir bei den Quecksilbersalzen schon gesehen haben, sind auch die Quecksilbereiweißverbindungen desinfektorisch unwirksam. Von Interesse ist es daher, daß es gelungen ist, lösliche, wirksame Quecksilbersalze in den Seifenkörper einzuführen, die sich mit diesem nicht umsetzen. Eine derartige Seife ist die Afridolseife (Schöller und Schrauth, *D. R. P.* 216828, Hersteller *I. G.*). Sie enthält 4% Afridol und soll nach Müller (*Dtsch. med. Wchschr.* **1912**, 513) eine gute bactericide Wirkung entfalten.

g) Phenole. Alle Phenole besitzen mehr oder weniger desinfizierende Eigenschaften. Sie verdanken dies in erster Linie der *OH*-Gruppe. Eine gewisse Rolle spielt auch die Gruppierung der Kohlenstoffatome, sowie die Anzahl derselben im Molekül. So beobachtet man mit steigendem Kohlenstoffgehalt eine Zunahme der

Desinfektionswirkung bei gleichzeitiger Abnahme des Säurecharakters. Der Charakter des Phenolmoleküls kann auf mannigfache Weise verändert und dadurch entweder eine Vermehrung oder eine Verminderung der Desinfektionswirkung erzielt werden. Zunächst kann die wirksame Gruppe „*OH*“ selbst eine Veränderung erleiden, z. B. durch Salzbildung mit den Alkalien und Erdalkalien. Hierdurch wird die Desinfektionskraft der Phenole wesentlich herabgesetzt. Durch Schwefelsäure andererseits werden unter gewissen Bedingungen Schwefelsäureester gebildet, denen der Atomkomplex „$O—SO_3H$“ eigen ist. Diese Veränderung der *OH*-Gruppe verursacht eine bedeutende Steigerung der Desinfektionskraft. Eine Verstärkung oder Schwächung derselben kann aber auch durch Veränderungen im Phenolmolekül bewirkt werden, wobei die *OH*-Gruppe intakt bleibt. Es handelt sich hierbei um Gruppen oder Atomkomplexe, welche im Phenolmolekül Kernwasserstoff ersetzen. Durch die Sulfogruppe z. B. findet in vielen Fällen gleichfalls eine Verstärkung des desinfektorischen Charakters der Phenole statt, wenn auch nicht in dem Maße, wie dies bei der Esterbildung geschieht. Der Eintritt mehrerer Sulfogruppen verringert in der Regel die Desinfektionswirkung der Phenole. Der Charakter der *OH*-Gruppe wird aber abgeschwächt oder aufgehoben und die Desinfektionswirkung wird geringer oder verschwindet, wenn eine basische Gruppe, wie die Aminogruppe, in das Phenolmolekül eintritt (H. SCHNEIDER, Ztschr. Hyg. 53, 116 [1906]). Weitere Gesetzmäßigkeiten wurden von BECHHOLD und EHRLICH festgestellt (*Ztschr. physiol. Chem.* 47, 173 [1906]). Diese lauten: Die Einführung von Halogen in Phenol steigert die Desinfektionskraft entsprechend der Zahl der Halogenatome. Die Einführung von Alkylgruppen in Phenol bzw. Halogenphenol steigert die Desinfektionswirkung. Die Verbindung zweier Phenole bzw. Halogenphenole direkt (Biphenole) oder durch Vermittlung einer $CH_2 \cdot CH \cdot (OH)$-, $C(OH) \cdot CH_3$- oder $C(OH) \cdot C_2H_5$-Gruppe steigert die Desinfektionskraft. Die Verbindung zweier Phenolgruppen durch CO oder SO_2 vermindert die Desinfektionskraft. Die Einführung von CO_2H in den Kern vermindert gleichfalls die Desinfektionskraft.

Phenol. Die zur Wunddesinfektion von LISTER 1867 eingeführte Carbolsäure wirkt als Molekel desinfizierend und nicht als Ion (PAUL und KRÖNIG, SCHEUERLEN und SPIRO); so hat z. B., wie bereits erwähnt, Phenolnatrium, das ja stark dissoziiert ist, eine weit geringere keimtötende Wirkung als Phenol. Die von REICHEL festgestellte Tatsache, daß Phenol von den Bakterien vor allem in Form der Lösung aufgenommen wird, macht es verständlich, daß es nur in relativ hohen Konzentrationen wirksam ist. Durch Zusatz von Neutralsalzen, wie Kochsalz, wird seine Wirkung erhöht, ebenso durch Temperaturerhöhung. Gegen Milzbrandsporen zeigt es keine oder nur eine sehr geringe Wirkung. Gegen die nicht sporenbildenden Krankheitserreger genügen zur Abtötung durchweg 1—3%ige Lösungen. Staphylokokken werden in Suspension von 1—1½%igen Lösungen in 5—30′ vernichtet. In angetrocknetem Zustande sind 2—3%ige Lösungen nötig. Typhusbacillenaufschwemmungen werden in der Regel durch die 1%ige Lösung innerhalb 15′ abgetötet. 1,25—1,5%ige Lösungen wirken innerhalb 1′. Da 1—3%ige Carbolsäurelösungen Metalle nicht angreifen und auch auf Eiweißkörper nicht fällend wirken, werden sie in der Desinfektionspraxis vielfach zur Reinigung ärztlicher Instrumente und auch zur Desinfektion von Auswurf, Eiter u. dgl. benutzt. Für die Wundbehandlung werden Carbolsäurelösungen wegen ihrer gewebeschädigenden Wirkung und ihrer Giftigkeit heutzutage nicht mehr herangezogen, zumal ihre desinfizierende Wirksamkeit verhältnismäßig gering ist (LAUBENHEIMER).

Der Desinfektionswert der Phenolsulfosäuren wurde durch SCHNEIDER genauer festgestellt (Ztschr. Hyg. 53, 122). Von den 3 Isomeren wirkte die Orthosäure am besten. Unter dem Namen Aseptol war die 33%ige Lösung der Phenol-o-sulfosäure in der Medizin als Wundantisepticum und Magen- und Darmdesinfiziens im Gebrauch; sie ist zugleich ein wirksames Reagens auf Eiweiß und Gallenfarbstoffe im Harn. Das Antisepticum Sozojodol ist das *Na*-Salz der Dijod-p-phenolsulfosäure.

Eine Erhöhung erfährt die Desinfektionskraft des Phenols in der Zusammenwirkung mit Oxalsäure (H. SCHNEIDER, *D. R. P.* 189960 und *Zus. P.* 224812). Phenostal = Diphenyl-o-oxalester

(SCHÜLKE & MAYR A.-G., Hamburg) entsteht durch Umlagerung unter Selbsterhitzung auf etwa 100°, wenn man 2 *Mol.* verflüssigtes Phenol mit 1 *Mol.* wasserfreier Oxalsäure vermischt (*D. R. P.* 226 231). Der Ester (*Schmelzp.* 124°) läßt sich gut zu Tabletten pressen, die haltbar sind, und zerfällt in Wasser in ein Gemisch, das zu ²/₃ aus Carbolsäure und zu ¹/₃ aus Oxalsäure besteht. Die Desinfektionswirkung des Phenostals (SCHNEIDER, Hyg. Ztrlbl. 4, 201 [1908]) ist je nach den Prüfungsbedingungen 3–6mal stärker als die der Carbolsäure; auch werden Milzbrandsporen durch die 4%ige Lösung schon innerhalb 1–2ʰ vernichtet. Günstige Resultate erhielt KLEHBAHN in der Landwirtschaft durch Bodendesinfektion mit Phenostal bei Selleriekrankheiten (Mitt. d. Deutschen Landwirtschafts-Ges. **1911**, Nr. 6).

Chlorphenol wird als Antisepticum seit langer Zeit in der Medizin gegen Erysipel, syphilitische Augenkrankheiten u. s. w. sowie in der Zahnheilkunde bei Zahneinlagen gebraucht.

Kresole = Methylphenole. In den Kresolen besitzen wir Phenole von stärkerer Desinfektionskraft, weniger ätzenden Eigenschaften und geringerer Giftigkeit. Die ersten kresolhaltigen Desinfektionsmittel waren das englische Kreolin und das deutsche Sapocarbol der CHEM. FABRIK EISENBÜTTEL. Den höheren Desinfektionswert der Kresole durch exakte bakteriologische Untersuchungen festgestellt zu haben, ist das Verdienst von A. HENLE und C. FRÄNKEL (*Arch. Hygiene* **9**, 188 [1889]; *Ztschr. Hyg. Infekt. Krankh.* **6**, 521 [1889]).

Die 3 Kresole sind in Wasser nur sehr schwer löslich. Daher eignen sie sich als solche nicht genügend zu Desinfektionszwecken, und es ist eine Löslichmachung nötig, die auf verschiedene Art, durch Säuren, Seifen, Salze, erfolgen kann. Die Desinfektionswirkung der Kresole ist ungefähr die doppelte bis 3fache wie die der Carbolsäure; Wirkung auf Sporen besitzen nur die durch Säuren verstärkten Kresole. Unter den 3 Isomeren zeigt nach den Untersuchungen von SCHNEIDER sowie HAILER m-Kresol eine etwas stärkere Wirkung als o- und p-Kresol. Die beiden letzteren sind in ihrer Wirkung gleich. Das technische Kresol (etwa 35% o-, 40% m- und 25% p-Verbindung) übertrifft die Reinkresole meist an Desinfektionswirkung. Das Cresolum crudum des *D. A. B. 6* muß einen Mindestgehalt von 50% m-Kresol aufweisen. Das gewöhnliche Rohkresol (mit den 3 Isomeren) wird fälschlich heute noch vielfach als „95–100%ige rohe Carbolsäure" bezeichnet.

Kresole und Säuren. Am stärksten wirken nach Untersuchungen SCHNEIDERS Gemische der Kresole mit Säuren, die diese beiden Stoffe in freiem Zustande nebeneinander enthalten (*Ztschr. Hyg. Infekt. Krankh.* **53**, 116 [1906]). Als Säuren kommen für Desinfektionszwecke Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure in Frage. Derartige Kresol-Säure-Gemische übertreffen an Desinfektionswirkung die Komponenten ganz bedeutend und sind außerordentlich stark sporentötende Mittel. Eine Lösung von 2 Tl. Rohkresol + 2 Tl. Salzsäure (38%) oder 2 Tl. Schwefelsäure (96%) in 100 Tl. Wasser vernichtete z. B. Milzbrandsporen, die von 4%iger Kresolschwefelsäure (Kresolschwefelsäureester) erst in 96ʰ abgetötet wurden und von 8%iger Kresolseifenlösung (50% Kresol) in 96ʰ unbeeinflußt waren, innerhalb 3ʰ. Eine Kresol-Oxalsäure-Mischung, enthaltend 2 Tl. Rohkresol und 2 Tl. Oxalsäure in 100 Tl. Wasser, tötete Milzbrandsporen schon innerhalb 1ʰ ab. Von den Säuregemischen kommt praktisch nur die Kresol-Oxalsäure in Betracht, da sich Kresol neben Salzsäure und Schwefelsäure nur sehr schwer löst und zur Erzielung einer 2% Kresol enthaltenden Lösung schon Erwärmung angewendet werden muß. Trockene Oxalsäure ist dagegen imstande, ziemlich große Mengen (bis zu etwa 50%) von Rohkresol zu binden und es in wasserlösliche Form überzuführen. Ein 33% Kresol enthaltendes Produkt zeigt nach ERB (*Desinfektion* **2**, 110 [1909]) eine sehr starke Desinfektionskraft gegen Erreger tierischer Infektionskrankheiten.

Von den 3 Kresolisomeren bilden p-Kresol und m-Kresol in analoger Weise wie Phenol Orthooxalester. Der m-Kresoloxalester wird von den RÜTGERSWERKEN unter der Bezeichnung „Kresosteril" als Desinfiziens in den Handel gebracht (*D. R. P.* 229 143).

Die sog. Kresolschwefelsäuren oder Kresolschwefelsäureester besitzen große Wichtigkeit für die Großdesinfektion, besonders zum Desinfizieren der Viehtransportwagen. Zu ihrer Herstellung werden gleiche *Gew.-Tl.* Rohkresol und Schwefelsäure von 96% miteinander vermischt. Nach

SCHNEIDER (l. c.) ist es angezeigt, die Schwefelsäure unter Kühlung allmählich zuzugeben und Erwärmung des Gemisches über 40° zu vermeiden, da sonst teilweise Bildung von Sulfosäuren eintritt und dadurch ein gegenüber Milzbrandsporen geringerwertiges Produkt erhalten wird. Das Kresol-Schwefelsäure-Gemisch ist nach 24–48h vollständig wasserlöslich. Läßt man das Gemisch sich erhitzen, so erhält man gleich ein lösliches Produkt. Mit der Desinfektionswirkung von Rohkresol-Schwefelsäure-Mischungen beschäftigten sich zuerst LAPLACE, dann sehr eingehend C. FRÄNKEL (*Ztschr. Hyg. Infekt. Krankh.* **6**, 521) und später FISCHER und KOSKE (*Arbb. Gesundheitsamt* **19**, 577 [1903]). Die Alkalisalze und Calciumsalze der Kresolschwefelsäureester sind nach SCHNEIDER (l. c.) desinfektorisch unwirksam.

Saprolartige Desinfektion. Saprol (*Flörsheim, D. R. P.* 70578) besteht nach Angaben von SCHEUERLEN und SPIRO (*Arch. Hygiene* **18**, 35 [1893]) aus einer Auflösung von etwa 20% Mineralöl in 80% roher 50–60%iger Carbolsäure (Teeröle und Kresol). Es hat ein *spez. Gew.* von 0,98–0,99 und breitet sich, auf Wasser oder auf den Inhalt einer Grube gebracht, in dünner Schicht auf diesen aus. Aus ihr diffundieren dann die bis zu 2% löslichen Kresole in die Tiefe und üben eine allmähliche Desinfektion aus. Saprol und ähnliche Mittel sind von Bedeutung für die Bekämpfung der Stechmückenplage, der Malaria und der Schlafkrankheit zur Abtötung der Mückenbrut, die sich auf den Sumpfwässern befindet.

Kreolinartige, emulsionbildende Desinfektionsmittel bestehen aus Kresolen, denen in der Regel geringe Mengen höherer Phenole beigemengt sind, neutralen Teerölen, kleinen Mengen pyridinartiger Stoffe und Seife (meist Harzseife). Letztere dient als Emulgierungsmittel. Als Emulsionserzeuger kommen auch Leim, Dextrin, Casein u. s. w. zur Verwendung, wenn es gilt, Desinfektionsmittel herzustellen, die sich mit salzhaltigen Flüssigkeiten, besonders mit Seewasser, lösen lassen. Das Kreolin wurde 1887 durch WILLIAM PEARSON, Hamburg, in Deutschland eingeführt. Es ist sehr verbreitet, besonders in der Tiermedizin, wogegen seine Verwendung in der Humanmedizin zurückgegangen ist. Hauptanwendung: gegen Schafräude (Bäder) und zur allgemeinen Desinfektion bei Tierseuchen.

Zusammensetzung von Kreolin nach SCHNEIDER (*Desinfektion* **1912**, H. 4 und 5): Phenole 24, Teeröle 53, Pyridinbasen 3, Seife 12, Wasser 8. Creolin. puriss. für Humanmedizin: Phenole 33,5, Teeröle 41, Pyridinbasen 1,5, Seife 16, Wasser 8. An gleicher Stelle ist auch eine einfache und rasche Untersuchungsmethode zur chemischen Kontrolle teerölhaltiger Desinfektionsmittel angegeben. Sal-Kreolin (H. SCHNEIDER, *Hyg. R.* **1912**, Nr. 11), mit Seewasser emulgierbar, enthält als Emulgens 2,8% Leim oder Dextrin, an Phenolen 33,2%, Teerölen 26,4 und Wasser 36%. Die Carbolsäurekoeffizienten, auf Typhus bezogen, sind für Kreolin 5, für Creolin. puriss. 12,5, Sal-Kreolin 12,2, auf Pyocyaneus bezogen: für Kreolin 1,5, für Creolin. puriss. 3, Sal-Kreolin 4. Die Koeffizienten drücken das Vielfache der Carbolsäurewirkung aus (Näheres s. unter Desinfektionsmittelprüfung). Die Kreolinpräparate zeigen jetzt in Zusammensetzung und Wirksamkeit Gleichmäßigkeit, was anfangs bei Einführung nicht der Fall war. Die umfangreiche Kreolin-Literatur kann hier nicht aufgeführt werden, sie ist teilweise bei CRONER und LAUBENHEIMER angegeben. Mittel dieser Art sind noch: Creosapol, Cyllin, Izal (Emulgens Leim), Zotal, Kerol, Cofectant, Sanitas-Okol, Sanitas-Batcox, Pixol, Desinfektol, Kremulsion, Negrolin, Sapocarbol II, Sapokresolin. Über Zusammensetzung und Wirkung einer Anzahl dieser Mittel s. Lancet **177**, 1516 [1909], ferner die oben zitierte Arbeit SCHNEIDERS.

Kresolseifen. Die Kresolseifenlösungen unterscheiden sich von den kreolinartigen Desinfektionsmitteln dadurch, daß die Teeröle fehlen und die Kresole mittels Seife in eine klar wasserlösliche Form übergeführt sind. Das erste Produkt dieser Art war nach einer Mitteilung von HAGER das Sapocarbol der CHEMISCHEN FABRIK EISENBÜTTEL, Braunschweig (*Pharmaz. Zentralhalle* **25**, 290 [1884]). A. SCHNEIDER (ebenda **30**, 499 [1899]) empfahl dann, gleiche *Gew.-Tl.* 100%iger roher Carbolsäure (Rohkresol) und Kaliseife im Dampfbade zusammenzuschmelzen. Zur Einführung des Lysols (1889 durch die Firma SCHÜLKE & MAYR, Hamburg) gaben die Kreolin-Untersuchungen Veranlassung, die von V. GERLACH und G. A. RAUPENSTRAUCH im Jahre 1889 im SCHMITTschen Laboratorium zu Wiesbaden ausgeführt wurden (GERLACH, *Ztschr. Hyg. Infekt. Krankh.* **10**, 167 [1891]).

Über die bakteriologische Wirksamkeit des Lysols berichtete zuerst SCHOTTELIUS (*Münch. med. Wchschr.* 1890). Die Gleichmäßigkeit der Zusammensetzung und Wirksamkeit verschafften dem neuen Produkte bald eine große Verbreitung, besonders in der geburtshilflichen Praxis. Nach ARNOLD und WERNER (*Apoth. Ztg.* **19**, 907 [1904]) besteht Lysol aus 52,3 Kresol, 37,6 Seife und 10,1 Wasser. Nach RAPP (*Desinfektion* **2**, 688 [1909] und *Apoth. Ztg.* **1909**, Nr. 70) sind in ihm enthalten: 52% Kresol, 30% Leinölfettsäuren als Kaliseife und 0,6% Neutralöle. Der m-Kresolgehalt im

Lysolkresol beträgt nach RAPP 43%. Daneben sind aber auch noch o- und p-Kresol in ihm enthalten (H. SCHNEIDER, *Arch. Hygiene* **67**, 1 [1908]).

Die Desinfektionswirkung des Lysols und der ihm ähnlich zusammengesetzten Kresolseifenlösungen beruht in erster Linie auf dem Gehalte an freien Kresolen. Von gewissem Einfluß ist auch die Seife. Auffallend ist es, daß gerade die nach REICHENBACH am stärksten desinfizierenden Seifen, wie die Stearin- und Palmitinseife, nach Untersuchungen SCHNEIDERs den Desinfektionswert der Kresole nicht sonderlich beeinflussen. Nach SCHNEIDER (*Ztschr. Hyg. Infekt. Krankh.* **53**, 136) zeigt dagegen eine mit Rübölseife hergestellte Kresolseifenlösung eine erheblich geringere Desinfektionskraft als ein mit Leinölseife unter den gleichen Verhältnissen bereitetes Produkt. Die Desinfektionswirkung von Lysol und gleichwertigen Kresolseifenlösungen gegen sporenfreie Krankheitserreger in flüssigen Medien (Bouillonkulturen oder Aufschwemmungen) ist ungefähr die doppelte wie die des Phenols. Auf 100%iges Kresol bezogen, ergibt das die 4fache Desinfektionswirkung wie die der reinen Carbolsäure. Gegen angetrocknete Bakterien (an Seidenfäden oder böhmischen Granaten) zeigt Lysol ungefähr die 1½fache Wirkung wie Carbolsäure. Bei Gegenwart von Eiweißsubstanzen wird die Desinfektionswirkung der Kresolseifen nicht wesentlich herabgesetzt. Ein anderes Verhalten zeigen in dieser Hinsicht die kreolinartigen Desinfektionsmittel, deren Wirkung bei Gegenwart von Eiweiß erheblich zurückgeht (Fällung durch die Teeröle). Auch sei noch erwähnt, daß die kreolinartigen Desinfektionsmittel gegen angetrocknete Bakterien weniger leisten als die Kresolseifen und höchstens ihrem Kresolgehalt entsprechend wirken. Die Kresolseifen werden in der medizinischen Praxis meist in Konzentrationen von 1–3% angewendet. Für Sputum- und Stuhldesinfektion sind 5–10%ige Lösungen nötig. Die Wirkung der Kresolseifenlösungen auf Milzbrandsporen ist nur mäßig; selbst 5–10%ige Lösungen ergeben in 24h noch keine Abtötung. Auch Tuberkelbacillen werden durch die in der Praxis in Betracht kommenden Verdünnungen nicht mit Sicherheit abgetötet.

Die offizinelle Kresolseifenlösung des *D. A. B. 6* hat folgende Zusammenstellung: Leinöl 120, Kaliumhydroxyd 27, Wasser 41, Weingeist 12, Rohkresol 200. Nach den Untersuchungen von SCHNEIDER, RAPP, SELIGMANN, WOLF, E. WATERSTRAAT u. a. ist die Desinfektionswirkung dieser Kresolseifenlösung geringer als die des Lysols. Von den sonstigen sehr zahlreichen Kresolseifenpräparaten sind zu nennen: Bacillol, Kresol RASCHIG, Sapocarbol, Krelution, Saprosol und Pacolol (H. SCHNEIDER, *Hyg. R.* **1912**, Nr. 11). Das Betalysol (SCHÜLKE & MAYR), von etwas schwächerer Wirkung als Lysol, ist ein billigeres Produkt für die Veterinärpraxis und für Zwecke der Großdesinfektion. Bezüglich der außerordentlich großen Literatur über Lysol und Kresolseifen wird auf die Spezialwerke CRONERs und LAUBENHEIMERs hingewiesen.

Die Löslichmachung der Kresole durch Alkalizusatz bedingt eine Herabsetzung der Desinfektionskraft des Kresols; die Verminderung ist umso stärker, je mehr Kresol an Alkali gebunden ist (HAILER). Hierhör gehören die Solutole (*Heyden*), das Natriumkresolat oder Kresalkal (NÖRDLINGER) u. a. Diese Präparate stellen Gemische der drei isomeren Kresole mit Natronlauge dar; das sich dabei bildende Kresolnatrium ist an sich imstande, die im Überschuß vorhandenen Kresole wasserlöslich zu machen. Die Kresollaugen kommen wegen ihres Alkaligehalts hauptsächlich nur zur Desinfektion von Darmausscheidungen und anderen infektiösen Abfällen in Betracht. Zur Desinfektion von tuberkulösem Auswurf hat sich nach den Untersuchungen von UHLENHUTH, JOETTEN und HAILER (Med. Klinik **1921**, Nr. 10) eine 5%ige Lösung von Alkali-Lysol (100 *cm*³ auf 50 *cm*³ selbst zähschleimigen und dickballigen Sputums) bei 2—4stündiger Einwirkung als ausreichend erwiesen (s. auch LAUBENHEIMER, *Ztschr. Hyg. Infekt. Krankh.* **100**, 425 [1923]; KIRSTEIN, *Dtsch. med. Wchschr.* **1922**, Nr. 47). Solveol (*Heyden, D. R. P.* 57842), eine Lösung von Kresol in kresotinsaurem Natrium mit 27% Kresol, dient zur medizinischen und chirurgischen Desinfektion und wirkt entsprechend seinem Kresolgehalt. Nach einem Verfahren der A.-G. FÜR TEER- UND ERDÖLINDUSTRIE (*D. R. P.* 128 880) besitzen in höherem Maße als die Phenolcarbonsäuren die phenanthren- und hydrindensulfosauren Alkalisalze die Fähigkeit, Kresole zu lösen (bis zu 40%). Über Desinfektionswirkung s. KRAUS, *Arbb. Gesundheitsamt* **26**, 130 [1907].

h) Höhere Homologe des Phenols, Halogensubstitutionsprodukte derselben und ätherische Öle. Die Desinfektionswirkung der Kresole zeigt, daß durch Eintritt der Methylgruppe in das Phenol eine starke Steigerung der Desinfektionskraft stattfindet. Auf die noch höhere Wirkung der Xylenole, bei denen 2 Kernwasserstoffatome durch Methylgruppen ersetzt sind, und weiterer Homologen war man bereits durch die Kreolinuntersuchungen aufmerksam geworden; unter anderem ergibt sich die gesteigerte Wirkung des Pseudocumenols gegenüber dem m-Xylenol aus den Untersuchungen von RAPP (*Desinfektion* **2**, 622 [1909]). Ferner geht auch aus den viel älteren Untersuchungen von LÜBBERT, der die hohe Wirk-

samkeit von Thymol feststellte, die desinfektionssteigernde Wirkung anderer Alkyle hervor (Biologische Spaltpilzuntersuchungen 1886). Von LIEBRECHT wurde eine größere Anzahl von höheren Homologen des Phenols (24), darunter Xylenole, Propyl-, Butyl-, Amylphenole, hergestellt und von LAUBENHEIMER auf ihre Desinfektionswirkung untersucht. Die bakteriologischen Untersuchungen erstreckten sich weiter auf Chlor-o-, m-, p-kresol und Brom-p-kresol. Ferner wurden untersucht β-Naphthol, Salicylaldehyd, Salicylsäuremethylester und die folgenden Terpene und ätherischen Öle: Allylsenföl, Terpentinöl, Terpineol, Zimtöl, Sandelholzöl, Eucalyptusöl, Menthol, Campher. Über die Resultate dieser Untersuchungen wird weiter unten berichtet.

Die Naphthole waren bereits vorher Gegenstand bakteriologischer Untersuchungen. Das β-Naphtholnatrium findet seit langer Zeit unter dem Namen Mikrocidin in 3–5%igen Lösungen als Antisepticum in der Chirurgie vereinzelt Anwendung. Es ist jedoch ein unbeständiger Körper, der sehr leicht verharzt. Desinfektionsgemische, bestehend aus gleichen Teilen calcinierter Soda und β-Naphthol, wurden von SCHNEIDER für Desinfektionszwecke empfohlen (Ztschr. Hyg. 52, 534); doch führten sie sich wegen schwerer Löslichkeit trotz sehr guter Desinfektionswirkung nicht in die Praxis ein. Bei Gegenwart von Seife verliert β-Naphthol viel von seiner Desinfektionskraft.

BECHHOLD prüfte eine Anzahl von Halogennaphtholen auf ihre Desinfektionskraft (*Ztschr. Hyg. Infekt. Krankh.* **64**, 113 [1909]). Dabei erwiesen sich die Brom- und Chlornaphthole als Desinfektionsmittel, welche die gebräuchlichen Desinficientia (Quecksilberverbindungen ausgenommen) in ihrer Desinfektionskraft weit übertreffen; sie sind praktisch ungiftig und geruchlos. Untersucht wurden gleichzeitig Tetrabrom-p-biphenol, Tribrombikresol, Tetrabrom-o-kresol, Tetrachlor-o-biphenol und ferner 15 Naphtholsulfosäuren, sowie Bromderivate davon. Letztere waren gegen Staphylokokken unwirksam. Von den untersuchten Präparaten hat vor allem das Tribrom-β-naphthol, das als Providoform in den Handel kommt und besonders als Hautantisepticum (an Stelle von Jodtinktur u. s. w.) verwendet wird, eine starke Desinfektionskraft gegenüber Eitererregern und Diphtheriebacillen erkennen lassen. Unwirksam ist es gegen Tuberkelbacillen; diese werden jedoch durch 2,5%ige Lösungen des Monochlornaphthols in $2^1/_2-8^h$ abgetötet.

Chinosol (FRITSCHE & Co.) ist nach C. BRAHM (*Ztschr. physiol. Chem.* **28**, H. 5 und 6 [1899]) ein einfaches Gemenge von o-Oxychinolinsulfat mit Kaliumsulfat.

Anwendung. Als antiseptisches Wundverbandwasser, zu Vaginalspülungen und zur Desinfektion der Hände. Das Produkt besitzt außerordentlich stark entwicklungshemmende Eigenschaften, die, wenn sie nicht bei der Prüfung auf Desinfektionskraft ausgeschaltet werden, einen falschen Desinfektionswert vortäuschen. Nach SCHNEIDER (Ztschr. Hyg. 58, 439 [1908]) tötete bei Ausschaltung der Entwicklungshemmung die 10%ige Lösung an Seidenfäden angetrocknete Staphylokokken erst in 40' ab.

Die ätherischen Öle gehören zu den am längsten bekannten, auf empirischem Wege aufgefundenen Desinfektionsmitteln und waren als fäulniswidrige Mittel schon im Altertum bekannt. ROBERT KOCH stellte fest, daß sie schon in großen Verdünnungen entwicklungshemmende Eigenschaften entfalten. Von LAUBENHEIMER wird über die antiseptische und desinfektorische Wirkung folgender ätherischer Öle unter Angabe der einschlägigen Literatur berichtet: Senföl, Terpentinöl, Zimtöl, Sandelholzöl, Eucalyptusöl, Terpineol, Menthol, Campher, Thymol. Auch wurden von ihm selbst Desinfektionsversuche angestellt. Besonders Nelkenöl scheint sich als Konservierungsmittel für Klebemittel aus Gelatine, Dextrin u. s. w. sehr gut zu eignen (*Chem.-Ztg.* **51**, 444 [1927]).

Das Thymol wird seit langer Zeit als Magen- und Darmantisepticum gebraucht. In neuester Zeit wurde von LAUBENHEIMER (*Dtsch. med. Wchschr.* **1928**, Nr. 12) in dem Chlorthymol, das als Lavasan (GES. F. TECHNISCHE PHYSIK UND CHEMIE, München) in den Handel gebracht wird, ein außerordentlich stark wirkendes Desinfektionsmittel gefunden. Mischungen alkoholischer Lösungen von Thymo

Menthol, Campher mit 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung wurden von der Firma RASPE als sog. Peroxole (Thymoxol, Benthoxol) in den Handel gebracht und in der Medizin als Desodorantien, Antiseptica u. s. w. verwendet.

Die höheren Homologen des Phenols, besonders aber die ätherischen Öle, lassen sich nur sehr schwer in wässerige Lösung bringen, und dies mag auch der Grund sein, daß bis jetzt so wenig Untersuchungen über ihre Desinfektionswirkung vorliegen. Die gewöhnlichen Seifen, wie z. B. Leinölseife, die die Kresole in wässerige Lösung überzuführen vermögen, versagen nämlich in diesem Fall. Nun hat LIEBRECHT, wie LAUBENHEIMER mitteilt, gefunden, daß auch diese Körper mittels gewisser Substanzen, wie dioxystearinsauren Kaliums, ricinolsulfosauren Natriums oder Kaliums, ricinolsauren Kaliums, wasserlöslich gemacht werden können. Derartige Lösungen wurden von LAUBENHEIMER zu seinen Desinfektionsversuchen benutzt. Es sei hier erwähnt, daß die Beobachtung von LIEBRECHT keineswegs neu ist, denn bereits A. GANSWINDT (*Pharmaz. Zentralhalle* 27, 411 [1886]) beschreibt ein Verfahren, um ätherische Öle mittels ricinolsulfosaurer Alkalien wasserlöslich zu machen. Unter den von LAUBENHEIMER untersuchten Präparaten erwiesen sich das m-Xylenol und das Chlor-m-kresol am wirksamsten. Beide Substanzen töten in 1%igen Lösungen an Granaten angetrocknete Staphylokokken in 30″ sicher ab. Das Chlor-m-kresol besitzt hinwieder dem m-Xylenol gegenüber erhebliche Vorzüge und ist nach LAUBENHEIMER das beste der bisher bekanntgewordenen Desinfektionsmittel aus der Gruppe der Phenole. Seine Desinfektionskraft nimmt auch in höheren Verdünnungen nur langsam ab, so daß selbst eine 0,25%ige Lösung für die meisten Zwecke der Praxis vollständig genügt. In eiweißhaltigen Flüssigkeiten wird die Desinfektionskraft nur wenig vermindert. Das Chlor-m-kresol ist relativ ungiftig, es eignet sich in vorzüglicher Weise zur Händedesinfektion. Gegen tuberkulöses Sputum ist es hervorragend wirksam; doch wird es in dieser Hinsicht von m-Xylenol übertroffen. Eine sehr günstige Wirkung zeigte neben den genannten Produkten noch das Thymol, etwas schwächer, aber auch noch gut wirkten Allylsenföl und Zimtöl. Salicylaldehyd und Salicylsäuremethylester wirkten ungefähr doppelt so stark wie Phenol. Eine verhältnismäßig geringe Wirkung wiesen auf: Terpentinöl, Terpineol, Eucalyptusöl, Menthol, Sandelholzöl, Campher (Abtötung der an Granaten angetrockneten Staphylokokken erst in 5–7^h durch die 1%igen Lösungen).

Ätherische Öle sind im übrigen gute Antiscabiosa. Praktisch wertvoll sind insbesondere Oleum anethi (Dillöl) und Oleum carvi (Kümmelöl). Eingehende Untersuchungen über die Wirkung der ätherischen Öle gegen Acarusmilben wurden von GMEINER angestellt (Ztschr. Tiermed. **13**, 1, 81 [1910]).

Auf Basis von Chlor-m-kresol sind die Desinfektionsmittel Phobrol, Grotan, Sagrotan und Parmetol (früher Parol) hergestellt. Phobrol (LIEBRECHT, *D. R. P.* 244 827, Hersteller: SCHÜLKE & MAYR, Hamburg) ist eine 50%ige Lösung von p-Chlor-m-kresol in ricinolsaurem Kalium. Über seine Desinfektionswirkung berichten H. KONDRING und weiter BIERAST und LAHMERS (*Dtsch. med. Wchschr.* **39**, 513 [1913]; Ztrlbl. für Bakteriologie I, **68**, 207 [1913]). Zur Schnelldesinfektion der Hände wird eine 1%ige Lösung in 70%igem Alkohol empfohlen. Das nach *D. R. P.* 247 410 von SCHÜLKE & MAYR A.-G. hergestellte und in Tablettenform in den Handel gebrachte Grotan besteht aus einem Doppelsalz des p-Chlor-m-kresolnatriums mit 1 *Mol.* freiem Chlor-m-kresol. Das Präparat entfaltet nach Desinfektionsversuchen SCHNEIDERS eine gute Desinfektionswirkung. Mit reiner Carbolsäure als Einheit verglichen, betrug die Desinfektionskraft von Grotan gegenüber Bouillonkulturen von Typhus und Coli das 6fache, gegenüber Pyocyaneus das 5fache (vgl. SCHOTTELIUS, *Münch. med. Wchschr.* **1912**, Nr. 49; PALLESEN, *Hyg. R.* **1913**, Nr. 3; A. SPECHT, Inaug.-Diss., Hannover 1913). Das Sagrotan (SCHÜLKE & MAYR, Hamburg) ist eine durch verseifte Pflanzenöle in Lösung gebrachte Kombination von p-Chlor-m-kresol mit symmetrischem Chlorxylenol, die wesentlich stärker keimtötend

wirkt, als aus der Desinfektionskraft jeder der beiden Komponenten für sich erklärlich ist. Nicht sporenbildende Bakterien werden durch 1%ige Sagrotanlösungen in 2—5′ abgetötet; eine 2%ige Sagrotanlösung tötet Milzbrandsporen innerhalb von 24ʰ ab, während in einer 5%igen Phenollösung noch nach 28 Tagen lebensfähige Sporen enthalten waren. Das Präparat findet bei der Wundreinigung sowie zur Desinfektion der Hände, Instrumente u. dgl. Anwendung. Zur Desinfektion tuberkulösen Sputums ist es ungeeignet (LAUBENHEIMER, *Ztschr. Hyg. Infekt. Krankh.* **100**, 423 [1923]). Auch das Parametol (SCHÜLKE & MAYR, Hamburg), das 40% p-Chlor-m-kresol in alkalischer Lösung enthält, tötet in 5%iger Lösung die im Auswurf enthaltenen Tuberkelbacillen innerhalb 4—8ʰ nicht mit Sicherheit ab (vgl. UHLENHUTH, JOETTEN und HAILER, Mediz. Klinik **1921**, 273; KIRSTEIN, *Dtsch. med. Wchschr.* **1922**, Nr. 47; LAUBENHEIMER l. c.).

i) Chininderivate. Durch die Arbeiten MORGENROTHS (Therap. Monatsh. **26**, 95 [1912]; Klin. Woch. **1922**, Nr. 8) haben die Verbindungen der Hydrocupreinreihe wegen ihrer erheblichen bactericiden Eigenschaften besonders gegenüber Wundinfektionserregern ein erhöhtes Interesse und, besonders während des Weltkrieges, eine ausgedehnte Anwendung in der chirurgischen Praxis gefunden. Die verschiedenen Substanzen der Reihe weisen hinsichtlich ihrer Desinfektionskraft recht erhebliche Unterschiede in quantitativer und qualitativer Beziehung auf. Während das Chinin und das Methylhydrocuprein (Hydrochinin) nur eine geringe Wirkung auf Pneumokokken besitzen, werden diese Krankheitserreger durch das nächsthöhere Homologe, das Äthylhydrocuprein („Optochin"), noch in einer Konzentration 1:1 000 000 im Reagensglas abgetötet. Das entsprechende Äthylhydrocupreinotoxin, bei dem der Chinuklidinkern aufgespalten ist, besitzt gegenüber Pneumokokken keine Wirkung mehr; ebenso sind auch die höheren Homologen des Äthylhydrocupreins diesen Infektionserregern gegenüber nur wenig wirksam. Dagegen geht bei den höheren Gliedern der Reihe, bemerkenswerterweise auch bei den entsprechenden Chinatoxinen, mit dem Anwachsen des Molekulargewichts eine gesteigerte Wirksamkeit gegenüber Streptokokken und Diphtheriebacillen (H. BRAUN und H. SCHAEFFER, Berl. klin. Wochenschr. **1917**, Nr. 37) Hand in Hand. Das Maximum ist hier beim Isoctylhydrocuprein („Vuzin") erreicht; bei den höheren Gliedern nehmen die desinfizierenden Eigenschaften wieder beträchtlich ab. Entgegen der ursprünglichen Annahme (BIELING) ist die Desinfektionswirkung des Vuzins gegenüber den sporenbildenden Erregern der Gasphlegmone nur gering (RITZ und SCHLOSSBERGER, Arb. Inst. f. exp. Ther., Frankfurt a. M., H. 7, S. 11, 1919; F. KLOSE, *Dtsch. med. Wchschr.* **1919**, Nr. 33).

k) Anilinfarbstoffe. Die starken bactericiden Eigenschaften der zur Klasse der Triphenylmethanfarbstoffe gehörigen Substanzen, vor allem gegenüber Wundinfektionserregern, wurden zuerst von J. STILLING (1890) festgestellt, der über ausgezeichnete therapeutische Erfolge mit dem heute noch unter dem Namen Pyoctaninum coeruleum im Gebrauch befindlichen Methylviolett bei eitrigen Prozessen berichtete. In der Folgezeit haben weitere Triphenylmethanfarbstoffe (Gentianaviolett [CHURCHMAN], Brillantgrün [BROWNING, GULBRANSEN, KENNAWAY und THORNTON]) als Wundantiseptica Verwendung gefunden. Besonders bewährt haben sich in dieser Richtung einige Angehörige der Acridinreihe (s. Bd. **I**, 170), vor allem das 3,6-Diamino-10-methylacridiniumchlorid („Trypaflavin"; L. BENDA, BROWNING, GULBRANSEN, KENNAWAY und THORNTON u. a.) und das 2-Äthoxy-6,9-diaminoacridinchlorhydrat („Rivanol"; MORGENROTH, SCHNITZER und ROSENBERG).

Desinfektionsapparate.

Desinfektionsapparate dienen dazu, um Gegenstände, bei denen eine Oberflächendesinfektion nicht ausreicht oder die einer solchen mit Rücksicht auf ihre Beschaffenheit nicht unterworfen werden können, zu desinfizieren. Methoden und

Mittel müssen sich hierbei nach den zu desinfizierenden Objekten richten, und der leitende Grundsatz ist der, daß Gebrauchsgegenstände bei der Desinfektion nicht beschädigt werden dürfen.

Mittels der Dampfdesinfektionsapparate werden Gebrauchsgegenstände, wie Betten, Matratzen, Teppiche, Wäsche, Kleidungsstücke, desinfiziert. Zur Verwendung kommen gesättigter, strömender Wasserdampf oder besser gespannter, gesättigter Wasserdampf. In Deutschland geht man in der Regel nicht über eine Dampfspannung von 0,2 *Atm.* (105°), in Frankreich und England benutzt man Dampfspannungen von 0,5—1 *Atm.* (110—120°). Bei empfindlichen Gegenständen, die hohe Temperaturen nicht vertragen, wie Leder, Federn, Samt- und Seidensachen, Aktenstücken, Büchern u. s. w., wird Dampf von niedriger Temperatur mittels Vakuums in Verbindung mit Formaldehyddämpfen angewendet. Hauptbedingung bei jeder Dampfdesinfektion ist, daß die Luft möglichst rasch und vollständig aus den zu desinfizierenden Gegenständen ausgetrieben wird und der Wasserdampf bzw. Formaldehyd diese vollkommen durchdringt. Der Dampf wird von oben her eingeführt und die Luft nach unten verdrängt. Der Beginn der eigentlichen Desinfektion wird von dem Zeitpunkt an gerechnet, wenn der abströmende Wasserdampf 100° zeigt; bei den mit gespanntem Dampf arbeitenden Apparaten wird der Luftaustritt geschlossen, sobald das am tiefsten Punkt der Desinfektionskammer angebrachte Thermometer 100° zeigt. Die Dauer der Desinfektion beträgt in der Regel 30′. Um die Gegenstände in der Desinfektionskammer vor Tropfwasser und Rostflecken zu schützen, werden sie gewöhnlich mit Tüchern überhängt, oder es sind geeignete Schutzdächer in der Desinfektionskammer oder an den Einsatzgestellen vorhanden. Durch den Wasserdampf findet keine Durchnässung der Gegenstände statt; es bleibt in ihnen nach der Desinfektion aber eine gewisse Dampffeuchtigkeit zurück, die bei den besseren Apparaten durch warme Luft und besondere Ventilationseinrichtungen beseitigt wird. Die Apparate haben in der Regel eine zylindrische Form, oder sie sind rechteckig, schrankförmig und liegend gebaut. Die runde Form hat den Vorzug der Billigkeit; der schrankförmige Raum läßt sich besser ausnutzen. Um Wärmeverluste zu vermeiden und das bedienende Personal vor der ausstrahlenden Hitze zu schützen, sind die Apparate mit Wärmeisolierungsmassen bekleidet oder doppelwandig gebaut, wobei der Luftmantel zur Warmlufterzeugung für die Lüftung der desinfizierten Gegenstände nach beendeter Desinfektion dient. Es gibt stationäre und fahrbare Apparate. Bis auf die ganz billigen Ausführungen sind die stationären Apparate an beiden Längsenden mit Türen versehen. Auf der einen Seite findet die Beschickung mit dem infektiösen Material statt, auf der anderen Seite wird das desinfizierte Material entnommen. Die stationären Apparate werden derart aufgestellt, daß man in der Mitte eine Wand errichtet, die die beiden Öffnungen trennt. Der Beschickungsraum wird als

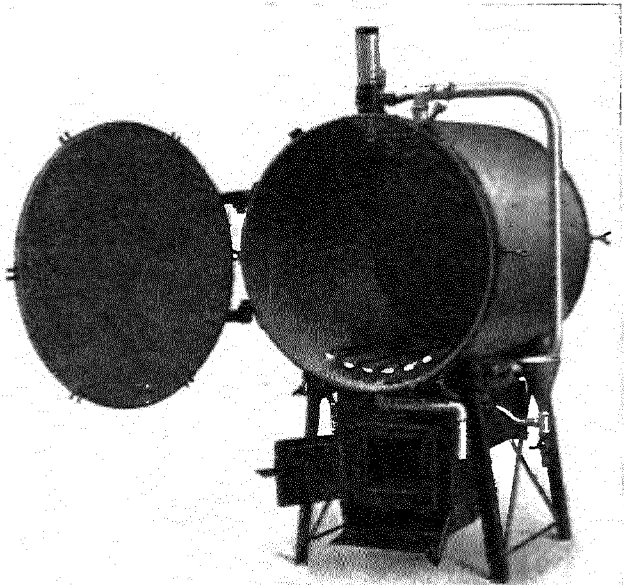


Abb. 170. Stationärer Dampfdesinfektionsapparat, Typ EDU. (DEUTSCHE DESINFEKTIONSZENTRALE, Berlin).

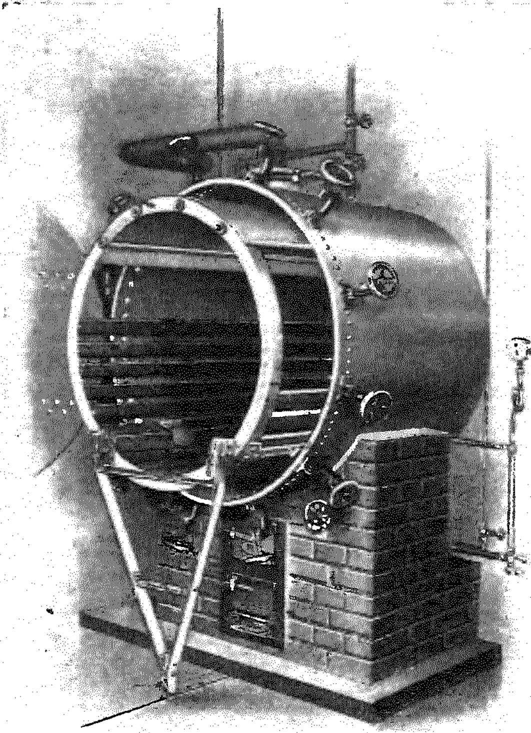


Abb. 171. Stationärer Dampfdesinfektionsapparat, Typ DRU. (DEUTSCHE DESINFEKTIONSZENTRALE, Berlin.)

unreine Seite, der Raum zur Entnahme als reine Seite bezeichnet. Der Dampf wird entweder unter dem Desinfektionsraum durch eine direkte Feuerungsanlage mit darüber befindlichem Wasserbehälter, andernfalls auch durch einen seitlich aufgestellten Dampfentwicklungsapparat erzeugt, oder er wird bei größeren Betrieben, Desinfektionsanstalten, Krankenhäusern, einer Dampfkesselanlage entnommen.

Abb. 170 (s. S. 589) stellt einen stationären Dampfdesinfektionsapparat einfacher Ausführung, Typ EDU, der DEUTSCHEN DESINFEKTIONSZENTRALE, G. M. B. H., Berlin-Weißensee, für ungespannten, strömenden Wasserdampf von 100° dar. Um ihn in die Trennungswand zwischen unreiner und reiner Seite einbauen zu können, ist er an beiden Enden mit Türen versehen.

Abb. 171 ist ein stationärer Dampfdesinfektionsapparat, Typ DRU, der DEUTSCHEN DESINFEKTIONSZENTRALE. Er besteht aus einem liegenden, zylindrischen, doppelwandigen Kessel, an dessen äußerem Mantel unten ein Dampferzeuger angeschweißt ist, welcher außer dem Dampf für die Vorwärmung, Desinfektion und Nachtrocknung auch den Dampf für die Erwärmung des Bade-

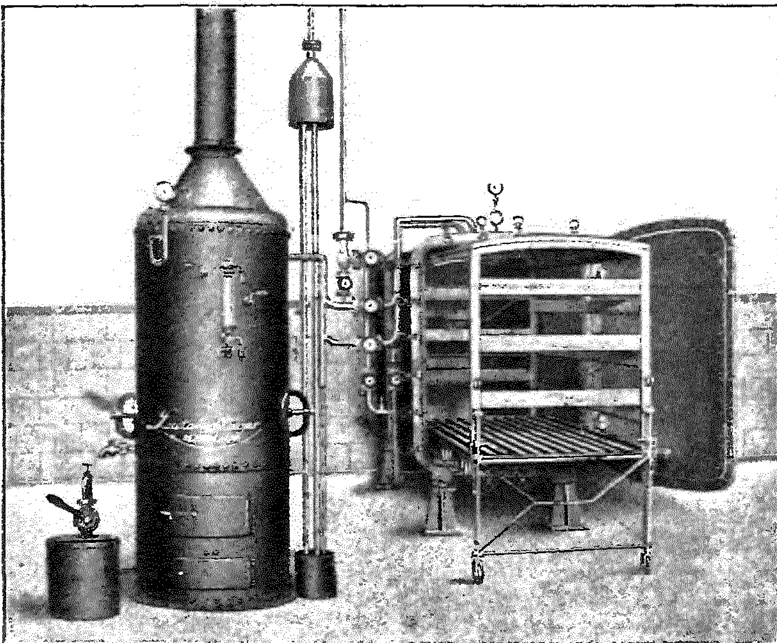


Abb. 172. Rechteckiger Dampfdesinfektionsapparat mit eigenem Dampfentwickler. (F. M. LAUTENSCHLÄGER, G. M. B. H., Berlin.)

wassers und für die Heizung der Badezelle liefert. Der Apparat ist dem normalen Betriebsdruck von 0,3 *Atm.* entsprechend gebaut.

Abb. 172 ist ein Dampfdesinfektionsapparat mit Dampferzeuger der Firma F. & M. LAUTENSCHLÄGER, Berlin. Die Vorwärmung der Objekte geschieht durch Einleiten warmer Luft. Zur Beschleunigung der Luftbewegung dient ein vom Kesseldampf betriebener Ejektor, der bei Beginn der Desinfektion die kalte Luft oben absaugt und auch am Schluß jeder Desinfektion den in der Kammer befindlichen Dampf entfernt und durch warme Luft ersetzt. Für eine gute Entlüftung ist gleichfalls gesorgt. Für Militärzwecke, größere Bezirke, Kommunalverwaltungen u. s. w. wurden von verschiedenen Firmen fahrbare Dampfdesinfektionsapparate (für Wasserdampf von 100—120°) konstruiert.

Die vollkommensten, z. Z. existierenden Desinfektionsapparate sind die sog. Universalapparate, welche sich sowohl zur Dampfdesinfektion bis zu einer Dampfspannung von 1 *Atm.* als auch zur Dampfdesinfektion mittels Vakuums unter Zuhilfenahme von Formaldehyd bei einer bis zu 50° erniedrigten Temperatur eignen. Die Prinzipien derartiger Apparate sind besonders von RUBNER und CHRISTIAN sowie von KISTER und TRAUTMANN erforscht worden. Bezüglich der Einzelheiten, auf die hier nicht eingegangen werden kann, wird auf das Lehrbuch von CRONER verwiesen. In der Regel wird bei einer Temperatur von 55—60° desinfiziert. Universalapparate der genannten Art sind: Der RUBNER-Apparat der Firma F. & M. LAUTENSCHLÄGER (Abb. 173), der Vacuformapparat der DEUTSCHEN DESINFEKTIONSZENTRALE, der Vakuum-Dampfdüsenapparat der APPARATEBAUANSTALT UND METALLWERKE A.-G., Weimar, und HENNEBERG-HARTMANNS Universal-Vakuum-Formalindesinfektor der Firma RUDOLF A. HARTMANN, Berlin.

Es ist ferner eine Anzahl von Apparaten auf dem Prinzip der Dampf- bzw. der Heißwassersterilisation konstruiert worden, die die Desinfektion von Wäsche, Sputum, Fäkalien, Eßgeschirren u. s. w. bezwecken. Wie bei den vorher besprochenen

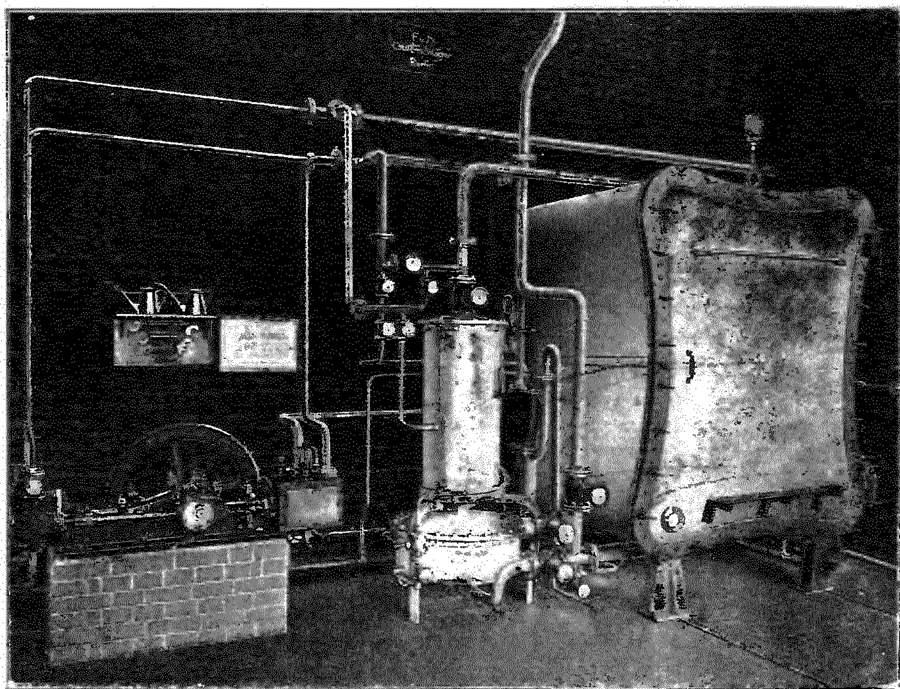


Abb. 173. RUBNER-Apparat. Stationäre Anlage für Desinfektionsanstalten. F. & M. LAUTENSCHLÄGER, G. M. B. H., Berlin.

Dampfdesinfektionsapparaten ist auch hier in der Regel die Beschickung und Entnahme getrennt, um zu vermeiden, daß infiziertes Material mit desinfiziertem in Berührung kommt. Um das Einbrennen der Flecke in der Wäsche zu vermeiden, die von Eiter, Sputum, Faeces herrühren, wird die Wäsche in Seifen- oder Sodawasser unter lebhafter Bewegung der Flüssigkeit langsam auf eine Temperatur von 92—95° gebracht; diese wird möglichst 1^h beibehalten und dann langsam abfallen gelassen. Ein elektrisches Läutewerk zeigt die Maximaltemperatur an, die nicht überschritten werden darf, da ein Kochen der Wäsche unbedingt vermieden werden muß. Als Spezialfirmen, die die vorgenannten Apparate bauen, sind zu nennen: APPARATEBAUANSTALT UND METALLWERKE A.-G, Weimar, und F. & M. LAUTENSCHLÄGER G. M. B. G., Berlin.

Die Desinfektionsanstalt. Zur Desinfektion von Gegenständen aller Art, insbesondere von solchen, für die die Wohnungsdesinfektion unzureichend ist, sind jetzt in den großen Städten besondere Desinfektionsanstalten vorhanden, die durch ein staatlich geprüftes Desinfektionspersonal bedient werden. Das Prinzip, nach dem alle derartigen Anstalten gebaut sind, ist das der Errichtung einer unreinen und einer reinen Seite. Auf der unreinen Seite werden die infizierten Gegenstände zugefahren, gelangen hierauf in den zwischen unreiner und reiner Seite eingebauten Desinfektionsapparat und werden alsdann auf der reinen Seite dem Apparat wieder entnommen.

Die Raumdesinfektion mit Formaldehyd.

Die früheren, wenig geeigneten Methoden, wie Räucherungen, Verdampfen von stark riechenden Substanzen, Verbrennen von Schwefel u. s. w., sind alle verlassen, und es kommt heute für die praktische, zuverlässige Raumdesinfektion nur noch gasförmiger Formaldehyd in Verbindung mit Wasserdampf in Frage. Bei den ersten Versuchen, Formaldehyd für Wohnungsdesinfektion nutzbar zu machen, ging man von dem Methylalkohol aus und oxydierte diesen in besonderen Lampen (TRILLAT, TOLLENS, FOURNIER). Als man dann versuchte, die gesättigte Formaldehydlösung zu verdampfen, ergaben sich Schwierigkeiten, da sich der Formaldehyd sowohl in der trockenen Luft als auch im Verdampfungsgefäß polymerisierte. Zur Vermeidung der Polymerisation setzten ROUX und TRILLAT der Formaldehydlösung 15% Chlorcalcium zu und ließen den Formaldehyd unter Druck aus einem Autoklaven ausströmen. Der TRILLATsche Autoklav ist in Frankreich heute noch in Benutzung. Die von *Schering* konstruierte Lampe „Äskulap" verdampfte Paraformpastillen.

Erst die Erkenntnis, daß zu einer wirksamen Desinfektion mittels Formaldehyds die Mitwirkung einer größeren Menge Wasserdampf nötig ist, gab Veranlassung zur Konstruktion geeigneter Desinfektionsapparate und brachte damit gleichzeitig den Übelstand der Polymerisation in Wegfall. Die Verhältnisse bei der Formaldehyddesinfektion klargestellt und grundlegende Bedingungen dafür geschaffen zu haben, ist das Verdienst von FLÜGGE (*Ztschr. Hyg. Infekt. Krankh.* **29**, 276 [1898]). Der von ihm konstruierte sog. Breslauer-Apparat (Abb. 174) besteht aus einem Kupferkessel mit zentralem Abführungsrohr. Der Kessel, der auf einem Rundstativ ruht, das einen großen Spiritusbrenner trägt, wird mit verdünnten Formalinlösungen beschickt; durch die Spiritusflamme werden gleichzeitig Formaldehyd- und Wasserdämpfe entwickelt. Pro Kubikmeter Raum kommen 6 *g* Formaldehyd zur Anwendung; die Einwirkungsdauer der Formaldehyddämpfe beträgt $3^1/_2{}^h$. Zur Desinfektion von 100 m^3 Raum werden beispielsweise 1500 cm^3 40%iger Formaldehydlösung und 2250 cm^3 Wasser verdampft. Die Füllung des Spiritusbrenners wird so bemessen, daß sie genau zur Verdampfung einer bestimmten Menge Form-

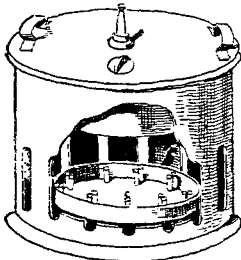


Abb. 174. FLÜGGE-Apparat.

aldehydlösung und Wasser ausreicht. Beispielsweise werden für obige Mengen bei 100 m^3 Raum 900 cm^3 Spiritus von 86% benötigt. Der Apparat wird meist direkt in dem mittels Wattestreifens gut abgedichteten Zimmer aufgestellt; doch kann die Zuleitung der Desinfektionsgase auch durch das Schlüsselloch erfolgen.

Ein weiterer Apparat, der vielfach gebraucht wird, ist der Berolina-Apparat (Abb. 175), von PROSKAUER und ELSNER konstruiert (Festschr. z. 60. Geburtstag v. ROBERT KOCH, 538–598; *Gesundheitsing.* **1904**, H. 11). Seine charakteristischen Merkmale sind, daß Wasserdampf die durch eine Dampfschlange vorgewärmte Formalinlösung durchströmt und den Formaldehyd mit in den Raum entführt. Ähnlich dem Breslauer Apparat gebaut ist der TORRENS-Desinfektor (System PFLÜGER, VEREIN FÜR CHEM. INDUSTRIE).

Neben den vorgenannten Verdampfungsapparaten gibt es noch eine andere Gattung, die sog. Sprayapparate. Der bekannteste Repräsentant dieser Art ist der LINGNERsche Apparat, von WALTHER und SCHLOSSMANN konstruiert (Berl. kl. Wchschr. **1898**, 350). In ihm wird mittels Wasserdampfes von einer gewissen Spannung die Formaldehydlösung sehr rasch vernebelt, zum Teil auch verdampft. Der Apparat arbeitet außerordentlich schnell, da die Formaldehyd-Wasserdampf-Nebel durch 4 Düsen in den Raum treten.

Als weitere Sprayapparate sind noch zu nennen: der Desinfektionsapparat „Colonia" nach CZAPLEWSKI und der Sprayapparat nach PRAUSNITZ.

Bei allen Formaldehyddesinfektionen ist es nötig, daß nach mehrstündiger Einwirkung der Formaldehydgeruch wieder beseitigt wird. Dies geschieht dadurch, daß mittels eines besonderen Apparats eine gewisse Menge Ammoniak verdampft und durch das Schlüsselloch in den Raum eingeleitet wird.

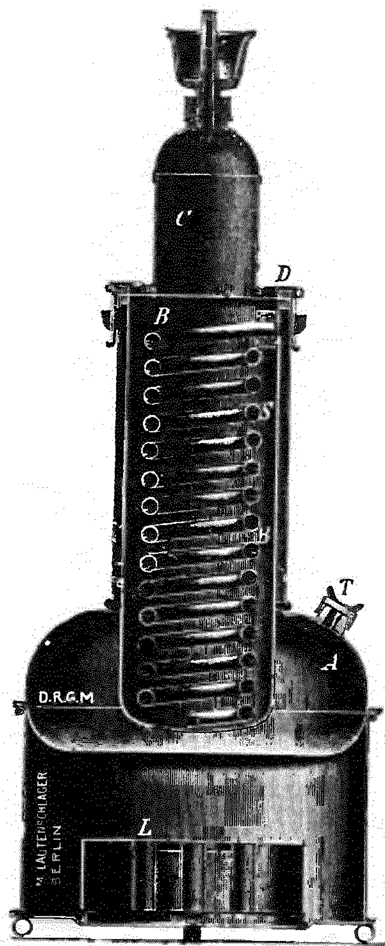


Abb. 175. Berolina-Apparat. (F. & M. LAUTENSCHLÄGER, G. m. b. H., Berlin).

Apparatlose Raumdesinfektion.

Die Versuche von KRELL und ELB, durch Aufgießen von Formaldehydlösung auf heiße Metallkörper, Ziegel, oder durch Eintauchen von glühenden Ketten in eine Formaldehydlösung Formaldehyd zu verdampfen, und ebenso die Carbolformalbriketts KRELL-ELB können als bedeutungslos für die heutige Raumdesinfektion übergangen werden. Auch das Verfahren von *Schering* (*D. R. P.* 107 244 und *Zus. P.* 117 666, 117 978) der Einwirkung von Formaldehydlösung auf gebrannten Kalk bzw. bei Gegenwart von Säuren hat keine praktische Bedeutung erlangt.

Die folgenden Verfahren beruhen darauf, daß energische Oxydationsmittel auf Formaldehydlösung bzw. auf Paraform zur Einwirkung gebracht werden. Hierbei wird durch eine stürmische, von starker Wärmeentwicklung begleitete Reaktion Formaldehyd zugleich mit Wasser verdampft. Das erste apparatlose Verfahren in Deutschland war das Autan-Verfahren (*Bayer*), dessen Erfinder EICHENGRÜN ist (*Ztschr. angew. Chem.* **1906**, 1412). Autan (*D. R. P.* 177 053) besteht aus Bariumsuperoxyd und Paraform, die vor Gebrauch vermischt und mit Wasser übergossen, heftig reagieren und Formaldehyd und Wasserdampf entwickeln. Bariumsuperoxyd soll

nach EICHENGRÜN nur als Katalysator wirken; in Wirklichkeit werden jedoch bedeutende Mengen Formaldehyd durch Oxydation zerstört und der Ausnutzung für die Desinfektion entzogen. Das von EVANS und RUSSEL (13th Ann. Rep. State of Health of Maine 1904) und DANIEL BASE (*Journ. Amer. chem. Soc.* 28, 964 [1906]) zur Raumdesinfektion angegebene Verfahren, das auf der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Formaldehydlösung beruht, wurde von DOERR, RAUBITSCHEK, LOCKEMANN und CRONER für die Praxis modifiziert (Ztrlbl. Bakteriologie I, 45, 77, 179 [1908]; *Desinfektion* 2, 724 [1909]). Ferner wurde die Formaldehydlösung bei diesem Verfahren auch durch Paraform ersetzt. Es sind verschiedene Produkte für Raumdesinfektion im Handel, die, getrennt verpackt, Kaliumpermanganat in mittelgroßen Krystallen und Paraform enthalten, z. B. „Perautan" (*Bayer, D. R. P.* 230 236) und „Paragan" (*Schering*). Ein Produkt von geringerer Bedeutung ist das „Autoform"; es besteht aus Kaliumpermanganat und Festoform (mittels Stearinnatronseife festgemachte Formaldehydlösung).

Allen diesen Produkten für Raumdesinfektion ist eine Packung beigegeben, die aus einem Ammonsalz und gebranntem Kalk besteht und beim Übergießen mit Wasser Ammoniak entwickelt, mittels dessen nach Schluß der Desinfektion der Formaldehyd gebunden wird.

Unter den apparatlosen Desinfektionsverfahren ist das mittels Formaldehydlösung und Kaliumpermanganat am wirksamsten und billigsten. Alle apparatlosen Verfahren sind aber wesentlich teurer als die Apparatdesinfektion; sie sind daher nicht geeignet, diese zu ersetzen. In manchen Fällen bieten jedoch die apparatlosen Verfahren infolge ihrer bequemen und raschen Handhabung Vorteile, die auch ihre Anwendung bis zu einem gewissen Grade ermöglichen. Es sei noch bemerkt, daß auch Chlorkalk eine ähnliche Reaktion wie Permanganat und Bariumsuperoxyd mit Formaldehydlösung herbeiführt (*Griesheim, D. R. P.* 217 944). Endlich ist das *D. R. P.* 233 651 (LINGNER) erwähnenswert, nach dem Verbindungen, wie z. B. Kaliumsulfat, die allein mit Formaldehydlösung nicht reagieren, bei Gegenwart von fein gepulverten Metallen eine Reaktion ausüben und gasförmigen Formaldehyd freimachen.

Wertbestimmung chemischer Desinfektionsmittel.

Von besonderer praktischer Bedeutung für die Anwendung von Chemikalien zu Desinfektionszwecken sind naturgemäß die Methoden, welche sich mit der Prüfung chemischer Substanzen auf ihre bakterienwidrigen Eigenschaften befassen. In Anbetracht der zahlreichen, den Desinfektionsprozeß beeinflussenden, vielfach noch unbekannten und unkontrollierbaren Momente stehen aber einer einheitlichen zahlenmäßigen Wertbestimmung von Desinfektionsmitteln recht erhebliche Schwierigkeiten im Wege. Die Verschiedenartigkeit der bei solchen Prüfungen auftretenden Faktoren macht es verständlich, daß die Angaben verschiedener Autoren über die Desinfektionskraft bestimmter Chemikalien gegenüber gewissen Bakterienarten vielfach recht erheblich differieren. Selbst die bei Benutzung eines und desselben Bakterienstamms zu verschiedenen Zeiten oder in verschiedenen Laboratorien vorgenommenen Untersuchungen ergaben häufig wesentlich voneinander abweichende Resultate. Wenn aber auch in Anbetracht unserer ungenügenden Kenntnisse über das Wesen des Desinfektionsvorgangs die seitherigen Versuche, zu einem einwandfreien Wertbestimmungsverfahren für Desinfektionsmittel zu gelangen, noch zu keinem befriedigenden Resultat geführt haben, so ist es doch mit den uns heute zur Verfügung stehenden Prüfungsmethoden möglich, sich wenigstens ein ungefähres Bild von der Leistungsfähigkeit und Brauchbarkeit eines chemischen Desinfektionsmittels zu machen.

ROBERT KOCH verwendete zur Wertbestimmung von Desinfektionsmitteln die Seidenfadenmethode, die auch heute noch vielfach im Gebrauch ist. Sie besteht darin, daß kurze Stückchen (1–2 *cm*) von Seidenfäden mit Bakterienemulsion getränkt, getrocknet und dann der Einwirkung der Desinfektionslösung ausgesetzt werden. Zur Konstatierung des Desinfektionseffektes werden dann die

so behandelten Fäden nach einer Spülung in sterilem Wasser oder einer sonst zweckmäßigen Flüssigkeit in geeigneten Nährböden der Brutwärme ausgesetzt. Diese Methode ist nur anwendbar für Sporen und resistente Bakterien, wie Milzbrandsporen, Staphylokokken, Coli-, Pyocyaneusbacillen, die angetrocknet längere Zeit lebensfähig bleiben und eine gewisse Resistenz behalten. HUEPPE (Berl. klin. Wchschr. 13, 690 [1886]) führte dann die Einwirkung von Desinfiziens auf Bouillonkulturen ein. Von den Kultur-Desinfektionsgemischen, die das Desinfektionsmittel in einer bestimmten Konzentration enthalten, wird dabei nach gewissen Zeitintervallen mittels einer Platinöse eine kleine Menge in Nährbouillon übertragen. Diese Methode ist verschiedentlich modifiziert worden. An Stelle von Bouillonkulturen werden oft Aufschwemmungen von Agarkulturen in sterilem Wasser, physiologischer Kochsalzlösung oder in Kochsalzlösung-Serum-Mischungen verwendet. KRÖNIG und PAUL gingen später wieder auf die Prüfung des angetrockneten Bakterienmaterials zurück, nur verwendeten sie statt der Seidenfäden gesiebte, gleich große, sog. böhmische Tariergranaten. Die mit den angetrockneten Bakterien beladenen Granaten werden nach der Einwirkung des Desinfektionsmittels zunächst vorsichtig längere Zeit durch Einlegen in Wasser gespült und dann mit einer kleinen Menge Wasser einige Zeit stark geschüttelt, um die Bakterien von den Granaten abzulösen. Diese Abschwemmung wird darauf mit flüssigem Nähragar vermischt, zu Agarplatten vergossen, auf denen die Anzahl der zur Entwicklung gekommenen Kolonien durch Zählung bestimmt wird. Die Methode ist daher bis zu einem gewissen Grade quantitativ (PAUL, Entwurf zur einheitlichen Wertbestimmung chemischer Desinfektionsmittel, Springer, Berlin. und *Ztschr. angew. Chem.* 14, 1901). Auch die Granatmethode ist verschiedentlich modifiziert worden (s. LAUBENHEIMER). In England ist ein Verfahren in Gebrauch, der sog. „RIDEAL-WALKER-Test“, der sich auch behördlicher Anerkennung erfreut. Er verwendet gleichfalls Bakterienemulsionen, besonders Typhusbacillen, und benutzt als Prüfungsindex die Wirkung einer Carbolsäurelösung von bekannter Konzentration. Aus der Konzentration des zu prüfenden Mittels, die in gleicher Zeit wie die Carbolsäure-Standardlösung die Testbakterien abtötet, berechnet man den „Carbolsäurekoeffizienten“ des Mittels und glaubt damit direkt vergleichbare Wertbestimmungen zu erhalten.

Schon im Jahre 1891 wies GRUBER auf dem VII. intern. Hygiene-Kongreß in London darauf hin, daß die bis dahin gebräuchlichen Untersuchungsmethoden an einer Anzahl Fehlerquellen krankten (Ztrlbl. Bakteriol. I, 11, 115 [1892]). Er stellte eine Reihe von Leitsätzen auf, die zum größten Teil noch heute ihre volle Berechtigung haben. Leider sind bei den meisten Desinfektionsversuchen die GRUBERschen Mahnungen nicht genügend berücksichtigt worden.

Von größtem Einfluß auf jeden Desinfektionsversuch ist der benutzte Nährboden. Von ihm sind erstens abhängig die Resistenz der Testbakterien und zweitens die Resultate der Desinfektionsversuche selbst. Haben wir einen schlechten, wenig zusagenden Nährboden, so entstehen bei Züchtung der Testbakterien schwächliche Individuen, deren Widerstandsfähigkeit gegen äußere Einflüsse gering ist. Ein schlechter Nährboden aber macht sich noch viel mehr bei der Wachstumsprüfung der der Einwirkung eines Desinfektionsmittels unterworfen gewesenen Bakterien bemerkbar. Hierzu kommt dann noch in vielen Fällen die weitere Verschlechterung des Nährbodens durch mitübertragenes Desinfiziens. Ohne Berücksichtigung dieser Faktoren erhält man daher falsche Resultate über den Wert eines Desinfektionsmittels; auf die Zusammensetzung des Nährbodens ist daher größter Wert zu legen. Neuerdings haben insbesondere K. SÜPFLE und A. DENGLER (*Arch. Hygiene* 85, 189 [1916]; s. auch SÜPFLE, ibidem 87, 232 [1918]) darauf hingewiesen, daß die Resistenz der Bakterien gegenüber Desinfektionsmitteln sich als wesentlich größer herausstellt, wenn man zur Nachkultur nicht, wie üblich, gewöhnliche Bouillon, sondern Nährböden mit wachstumsfördernden Zusätzen (Traubenzucker- oder Serumbouillon) verwendet.

Da die Resistenzschwankungen der Testbakterien zum großen Teil durch die verschiedene Zusammensetzung des Nährbodens bedingt sind, ist es unerläßliche Vorbedingung für alle derartigen Untersuchungen, daß für die Fortzüchtung der Mikroben immer nur gute und zusagende Nährböden benutzt werden, damit die Resistenz auf möglichst demselben Niveau erhalten wird, und daß zu den Prüfungen möglichst frische Kulturen verwendet werden, da sonst die Widerstandsfähigkeit der einzelnen Individuen zu große Unterschiede aufweist. Beschäftigt man sich längere Zeit hindurch fortgesetzt mit Desinfektionsmittelprüfungen, so richtet man es sich am besten so ein, daß man zur Fortzüchtung wochen- und monatelang stets einen und denselben Agarnährboden, der sich im Eisschrank lange Zeit brauchbar erhält, benutzt. Es erleichtert das Arbeiten ungemein, wenn man bei seinen Desinfektionsversuchen die Resistenz des benutzten Stammes gegenüber einem bekannten zum Vergleich dienenden Desinfektionsmittel kennt. Da bei zahlreichen Desinfektionsmitteln die Bakterienmenge einen wesentlichen Einfluß auf den Desinfektionseffekt besitzt, ist es notwendig, daß bei Reihenversuchen mit Bakteriensuspensionen stets dieselbe, möglichst durch Plattenaussaat kontrollierte Keimzahl verwendet wird.

Eine weitere Fehlerquelle bei Desinfektionsversuchen bildet in vielen Fällen die Herstellung der Desinfektionslösungen, soweit es sich um flüssige Desinfektionsmittel handelt. Es ist besonders bei medizinischen Untersuchern vielfach üblich, Gewicht und Volumen zu identifizieren und stets abzumessen statt abzuwägen. Bei genauen Untersuchungen ist ein derartiges Verfahren nicht statthaft, denn die verschiedenen Desinfektionsmittel, die vergleichend untersucht werden, zeigen oft die größten Unterschiede in ihrem Volumgewichte. Der Fehler des Abmessens wird bei viscosen, dickflüssigen Desinfektionsmitteln dadurch noch sehr vergrößert, daß an den Wandungen der Pipetten viel Material haften bleibt. Es ist so zu verfahren, daß man sich durch Abwägen und Einstellen auf ein bestimmtes Volumen eine Stammlösung, beispielsweise von 5%, bereitet und von dieser dann durch Abmessen die notwendigen weiteren Verdünnungen herstellt. Eine selbstverständliche Bedingung ist, daß das zur Lösung benutzte Wasser, ferner auch alle Gefäße und Gebrauchsgegenstände, wie Pipetten, Meßzylinder u. s. w., steril sind.

Da wir bei der Prüfung eines Desinfektionsmittels keine absoluten, sondern nur Vergleichswerte gewinnen können, ist es notwendig, daß bei jeder Untersuchung ein Parallelversuch mit einem

Desinfektionsmittel von bekannter Wirkung unter genau den gleichen Bedingungen vorgenommen wird. An das zum Vergleich herangezogene Desinfektionsmittel ist die Anforderung zu stellen, daß seine Zusammensetzung konstant und daß es dem zu prüfenden Mittel chemisch verwandt ist, wie es schon von PAUL vor langer Zeit vorgeschlagen wurde. Für die phenolhaltigen Desinfektionsmittel ist reines Phenol und für formaldehydhaltige Präparate eine Formaldehydlösung von bestimmtem Gehalt das gegebene Vergleichsobjekt. Es ist zweifellos unrichtig, wenn man, wie dies bei dem RIDEAL-WALKER-Test geschieht, Desinfektionsmittel jeder Art mit Carbolsäure vergleichen will, da die Wirkungsweise der verschiedenen chemischen Stoffe auf verschiedene Bakterienarten durchaus verschieden ist und da insbesondere die keimtötende Wirkung verschiedener Desinfizienzien durch gewisse äußere Faktoren (Temperatur, Reaktion und Zusammensetzung des Mediums u. s. w.) in ganz verschiedener Weise beeinflußt wird. Es ist des weiteren bei vergleichenden Desinfektionsversuchen darauf zu achten, daß alle Desinfektionsmittellösungen die gleiche Temperatur besitzen; denn hier bedingen oft Unterschiede von wenigen Graden schon beachtenswerte Fehler im Resultat. Bei Formaldehyd- und Wasserstoffsuperoxydpräparaten ist das Gesagte besonders wichtig.

Eine erhebliche Fehlerquelle bei der Wertbestimmung chemischer Desinfektionsmittel liegt in den entwicklungshemmenden Eigenschaften vieler Desinfizienzien. Der größte Teil der Untersucher berücksichtigt diesen Punkt überhaupt nicht. GEPPERT machte zuerst darauf aufmerksam, daß dem Testmaterial anhaftendes Sublimat einen Desinfektionseffekt vortäuschen kann, der in Wirklichkeit gar nicht vorhanden ist. Es ist streng zu unterscheiden zwischen der Tötungskraft eines Desinfektionsmittels und seinen entwicklungshemmenden Eigenschaften. Erst durch Erkennung und Ausschaltung der letzteren ist es möglich, die Tötungskraft eines Desinfektionsmittels und damit seinen wahren Desinfektionswert zu bestimmen. Es hat daher der Bestimmung des Desinfektionswertes neuer Mittel, insbesondere bei solchen unbekannter Konstitution, stets die Feststellung etwaiger entwicklungshemmender Eigenschaften vorauszugehen.

Unter dem entwicklungshemmenden Wert ist diejenige Verdünnung eines Mittels zu verstehen, die gerade noch ausreicht, um das Wachstum des Testbacteriums in einem geeigneten Nährsubstrat bei einer seinem Temperaturoptimum entsprechenden Brutwärme zu hemmen (Beobachtungsdauer in der Regel 24–48^h). Man fügt z. B. zu je 9 *cm*^{3} Nährbouillon je 1 *cm*^{3} folgender Verdünnungen eines Desinfektionsmittels: 1 : 100, 1 : 200, 1 : 400 u. s. w. Die Verdünnungen des Mittels in den Bouillonröhrchen sind also 1 : 1000, 1 : 2000, 1 : 4000. Man beimpft diese hierauf mit je 1 Tropfen 24stündiger Bouillonkultur, beispielsweise von Typhusbacillen, und bringt sie 48^h in den Brutschrank von 37°. Ein Bouillonröhrchen mit 10 *cm*^{3} ohne Desinfektionsmittelzusatz, das mit 1 Tropfen Bouillonkultur beimpft ist, bildet die Wachstumskontrolle. Die Werte können natürlich bei dem gleichen Mittel je nach Wahl des Testbacteriums ganz verschieden ausfallen. Es ist daher mit dem entwicklungshemmenden Wert anzugeben, für welches Testbacterium er gewonnen wurde.

Um eine Mitübertragung des Desinfiziens in einer Menge, welche noch wachstumshemmend wirken und so eine Abtötung vortäuschen kann, zu vermeiden, müssen die Bakterien nach der Einwirkung des desinfizierenden Mittels so vollkommen wie möglich von diesem wieder befreit werden. Diese Schwierigkeit hat man bis zu einem gewissen Grade dadurch zu umgehen versucht, daß man bei der Verimpfung auf Nährböden nur kleinste Mengen der Gemische übertrug; in Anbetracht der starken Verdünnung, welche das den Bakterien noch anhaftende Desinfiziens dadurch erfährt, nahm man an, daß eine Wachstumshemmung nicht mehr in Frage kommt. Dieses Verfahren ist jedoch bei manchen Bakterienarten, wie z. B. bei den Anaërobiern, bei denen, um Wachstum auf künstlichen Nährböden zu erzielen, große Keimmengen überimpft werden müssen, nicht brauchbar. Außerdem ist, wie GEPPERT hervorhebt, zu bedenken, daß solche Keime, die durch eine vorausgegangene Desinfektion geschwächt sind, noch durch bedeutend stärkere Verdünnungen des Mittels in ihrem Wachstum gehemmt werden als ungeschädigte Bakterien derselben Art. Speziell bei denjenigen chemischen Substanzen, welche durch Adsorption von den Bakterien verankert werden, ist es daher denkbar, daß noch minimalste, durch chemische Methoden vielfach nicht mehr nachweisbare Mengen mitüberimpfter Substanz entwicklungshemmend wirken können. Auch durch wiederholtes Waschen mit physiologischer Kochsalzlösung lassen sich die Bakterien wohl nur unvollkommen von den noch anhaftenden Substanzresten befreien. Besonders ungeeignet muß bei dieser Betrachtungsweise, wie insbesondere BECHHOLD betont, die Verwendung von Seidenfäden zu Desinfektionsversuchen erscheinen, weil die Seide infolge Adsorption zuviel Desinfiziens festhält, der Keim somit gar nicht aus dem Desinfiziens herauskommt und wir dadurch stets nur über die Entwicklungshemmung, nicht aber über die Abtötung belehrt werden.

Um die adsorptive Wirkung der Keime und des Keimträgers bei den Desinfektionsversuchen aufzuheben und bei der Unmöglichkeit, dies durch Auswaschen zu erreichen, hat man versucht, durch chemische Mittel eine Entgiftung des Desinfiziens zu erreichen. GEPPERT hat dies bei Sublimat durch Einwirkung von Schwefelammon erreicht; das Sublimat wird hierdurch in das für Bakterien ungiftige Schwefelquecksilber übergeführt. Chlor kann z. B. durch schwache Lösungen von unterschwefligsauren Salzen beseitigt werden; phenolartige Körper, z. B. Chinosol, ferner auch phenol-teerölhaltige Desinfektionsmittel lassen sich durch Spülungen mit verdünnter 1–2‰iger Natronlauge entfernen. Formaldehyd wird durch verdünntes Ammoniak oder besser durch eine kombinierte aufeinanderfolgende Spülung mit Chlorammonium, verdünnter Natronlauge und Wasser oder durch Natriumbisulfit unschädlich gemacht. Selbstverständlich können nur ganz schwache Lösungen dieser Substanzen zur Anwendung kommen, die die Bakterien selbst nicht schädigen (Kontrollversuche). Nach BECHHOLD ist jedoch dieses Prinzip der chemischen Entfernung des Desinfiziens vom kolloidchemischen Standpunkt in vielen Fällen zu verwerfen, da durch das Antidot nicht nur der freie Überschuß des Desinfektionsmittels neutralisiert wird. Im Falle einer reversiblen Bindung des Desinfiziens wird vielmehr durch eine nachträgliche derartige Behandlung der Bakterien das Adsorptionsgleichgewicht gestört, die Bakterien geben einen Teil der adsorbierten chemischen Substanz ab, und

es wird so eine geringere desinfizierende Wirkung des Mittels vorgetäuscht, als ihm wirklich zukommt, d. h. eine geringere Wirkung, als ihm in der Praxis unter natürlichen Verhältnissen zukommen würde. BECHHOLD hält deshalb das wiederholte Auswaschen der Keime mit einem indifferenten Lösungsmittel noch für die brauchbarste Methode zur Entfernung des Desinfiziens. OTTOLENGHI, CRONER und NAUMANN brachten bei der Prüfung des Sublimats die Testobjekte in Serum als Nährboden. Hierbei entsteht unwirksames Quecksilbereiweiß, und die überlebenden Bakterien vermögen dann auszuwachsen.

Die hier bestehenden Schwierigkeiten lassen sich dann, wenn tierpathogene Keime zur Prüfung der abtötenden Wirkung einer chemischen Substanz verwendet werden, zum Teil dadurch vermeiden, daß die Keime nach Einwirkung des Desinfektionsmittels nicht auf Nährböden verimpft, sondern möglichst gleich großen Individuen einer empfindlichen Tierart injiziert werden. Diese Methode ist besonders bei solchen Bakterien vorzuziehen, welche auf künstlichen Nährböden relativ schwer zu züchten sind, z. B. bei Tuberkelbacillen; bei Versuchen mit ultravisiblen Virusarten (Pocken- oder Tollwutvirus u. dgl.) stellt sie überhaupt die einzige Möglichkeit dar, um sich von der tatsächlichen Abtötung des infektiösen Stoffes zu überzeugen.

SELIGMANN und SCHNEIDER (*Ztschr. Hyg. Infekt. Krankh.* 58, 413 [1908]) konnten zeigen, daß bei Carbolsäure und Kresolseifen, die keine besonders starken entwicklungshemmenden Eigenschaften besitzen, die geringe Menge des Desinfiziens, die beim Abimpfen mit in den Kontrollnährboden gelangt, keinen nennenswerten Einfluß auf den Ausfall des Desinfektionsversuches ausübt. Bei den formaldehydhaltigen Desinfektionsmitteln ergab sich, daß man durch Verlängerung der Beobachtungsdauer der Versuchsreihen bis auf 6–8 Tage die Entwicklungshemmung für praktische Verhältnisse genügend ausschalten kann. Es tritt nämlich vermutlich eine allmähliche Bindung der Spuren von Formaldehyd durch die Eiweißstoffe der Bouillon ein, die dann in manchen Fällen ein verspätetes Bakterienwachstum ermöglicht. Bei den teerölhaltigen emulgierenden Desinfektionsmitteln nach Art des Kreolins wurde festgestellt, daß sie eine erhebliche Entwicklungshemmung ausüben. Diese wird hervorgerufen durch die darin enthaltenen Teeröle. Es wurde nun eine Methode ersonnen, mittels deren es möglich war, auch in diesem Fall diese entwicklungshemmende Wirkung zum großen Teil in den Kontrollbouillonröhrchen auszuschalten, und es konnte dadurch der Beweis geführt werden, daß tatsächlich die nach den gewöhnlichen Bedingungen gewonnenen Resultate nicht einwandfrei sind und erheblich zugunsten dieser Mittel ausfallen. Diese Methode besteht in der Verwendung der SCHNEIDER-SELIGMANNschen Buckelröhrchen und von Rüböl, mit dem die überzuimpfenden Proben in der seitlichen Ausbuchtung der Röhrchen vor Einbringung in die Kontrollbouillon gemischt werden. Trotz des deutlichen Effektes hat sich das SELIGMANN-SCHNEIDERsche Mischverfahren mit Rüböl nicht eingeführt, was darin liegen mag, daß seine Ausführung große Übung erfordert.

Hinsichtlich der zur Prüfung von Wunddesinfektionsmitteln gebräuchlichen Methoden vgl. die erschöpfende Monographie von H. BRAUN und R. GOLDSCHMIDT.

Literatur: FR. CRONER, Lehrbuch der Desinfektion. Leipzig 1913. – E. BEHRING, Bekämpfung der Infektionskrankheiten, Infektion und Desinfektion. Leipzig 1894. – B. KRÖNIG und TH. PAUL, Die chemischen Grundlagen der Lehre von der Giftwirkung und Desinfektion. *Ztschr. Hyg. Infekt. Krankh.* 25, 1 [1897]. – K. LAUBENHEIMER, Phenol und seine Derivate als Desinfektionsmittel. Berlin und Wien 1909. – R. GRASSBERGER, Die Desinfektion in Theorie und Praxis. Leipzig 1913. – K. GREIMER, Handbuch des praktischen Desinfektors. 2. Aufl., Dresden und Leipzig 1922. – O. LENTZ, Die Seuchenbekämpfung und ihre technischen Hilfsmittel. Berlin 1917. – SCHEUERLEN, Leitfaden der praktischen Desinfektion und Ungezieferbekämpfung. 2. Aufl., Stuttgart 1916. – H. REICHEL, Entkeimung (Sterilisation und Desinfektion). Handbuch der mikrobiologischen Technik, herausgegeben von R. KRAUS und P. UHLENHUTH. Bd. 1, S. 437. Berlin und Wien 1923. – H. REICHENBACH, Die theoretischen Grundlagen der Desinfektion. Ztrbl. f. Bakt., I. Abt., Orig. 89. 15 [1922]. – H. BECHHOLD und H. SCHLOSSBERGER, Desinfektion und Desinfektionsmittel. Handbuch der Pharmazie. Bd. 4, S. 248. Berlin und Wien 1926. – HAILER, Die chemischen Grundlagen der Desinfektionswirkung. Ztrbl. f. Bakt., I. Abt., Orig. 89, Beiheft S. 2 [1922]. – H. REICHEL, E. BÜRGI und K. LAUBENHEIMER, Desinfektionslehre. Handbuch der pathogenen Mikroorganismen. Bd. 3, Jena, Berlin und Wien (im Druck). – H. BRAUN und R. GOLDSCHMIDT, Die Methoden der tierexperimentellen Wundinfektionen. Berlin und Wien 1927. – W. HECKENAST, Desinfektionsmittel und Desinfektionsapparate. 2. Aufl., Wien und Leipzig 1917. *H. Schloßberger (H. Schneider).*

Desinfex (MERZWERKE, Frankfurt a. M.), Mischung aus 58% Alkohol, 12,5% Glycerin, 1% Kaliseife, 1% Pottasche und 0,3% Chlorkresol. Anwendung zur Desinfektion der Hände und Instrumente. *Dohrn.*

Desitinsalbe (CHEM. FABRIK DESITIN, Berlin-Tempelhof) enthält 22% eines Lebertranextraktes, 42% Zinkoxyd, 16% Wollfett und 20% gelbe amerikanische Vaseline. Anwendung als desinfizierende, granulationfördernde Salbe. *Dohrn.*

Desoxydation ist die Bezeichnung für die Entfernung von Sauerstoff aus einer Verbindung, welche anorganischer oder organischer Natur sein kann. So geht z. B. das Bleioxyd durch Desoxydation in Blei, das Phenol in Benzol über. Der Begriff ist also enger als der der Reduktion, da man unter letzterer auch den Ersatz von Sauerstoff durch Wasserstoff sowie die Anlagerung von Wasserstoff an eine Doppelbindung versteht. Die letztere Operation wird auch Hydrierung genannt. Die Desoxydation wird durch die üblichen Reduktionsmittel (s. Reduzieren) bewirkt. *G. Cohn.*

Destillation. Destillationsverfahren finden in der Technik ausgedehnte Verwendung, um Gemische von flüssigen Körpern, die auf mechanischem Wege nicht getrennt werden können, oder von flüssigen Körpern und festen, darin gelösten Bestandteilen, oder endlich Gemische von Gasen und flüssigen Körpern durch zweckmäßig ausgeführte Verdampfung und Kondensation in ihre Bestandteile oder in Gemische ihrer Bestandteile zu zerlegen. Von den nahe verwandten Verfahren des Eindampfens unterscheiden sie sich dadurch, daß es hauptsächlich auf die Gewinnung des oder der verdampfenden Körper und nur teilweise auch auf die Gewinnung des Rückstandes ankommt.

Die Entwicklung der Destillationsverfahren zu der gegenwärtigen Mannigfaltigkeit ihrer Anwendungsformen in Laboratorien und im Großbetriebe hat sich hauptsächlich in den Industrien vollzogen, die der Gewinnung des Spiritus, des Erdöls, der Teerprodukte und ihrer Derivate und der ätherischen Öle dienen. In den erstgenannten wurden die Arbeitsmethoden ganz besonders in bezug auf die technische Durchführung vervollkommnet, während die Industrie der ätherischen Öle durch die bei der Gewinnung und Verarbeitung in physikalischer Beziehung sich sehr verschieden verhaltender Körper gemachten Beobachtungen in hervorragender Weise zu der Bereicherung der theoretischen Erkenntnisse beigetragen hat.

Die Trennung eines Gemisches durch Destillation wird dadurch ermöglicht:

1. daß die Dämpfe, die sich beim Sieden aus dem Gemische entwickeln, in der Regel eine wesentlich andere Zusammensetzung in bezug auf die Mengen der in der Ursprungsflüssigkeit enthaltenen Stoffe aufweisen als die Ursprungsflüssigkeit selbst,

2. daß der Niederschlag (Kondensat), der durch teilweise Verflüssigung eines dampfförmigen Gemisches entsteht, eine andere Zusammensetzung in bezug auf das Mengenverhältnis der Bestandteile haben kann als der Restdampf.

Die Kenntnis der bei diesen Vorgängen auftretenden Gesetzmäßigkeiten bildet die Grundlage für die Beurteilung aller Maßnahmen in der Destillationstechnik. Deshalb sind im folgenden die wesentlichen Ergebnisse der Untersuchungen seitens verschiedener Forscher und zuverlässige Beobachtungen aus der Praxis zusammengestellt.

A. Gesetzmäßigkeiten.

I. Verdampfung. Es hat sich gezeigt, daß die Zusammensetzung eines sich aus einem Flüssigkeitsgemische entwickelnden Dampfes abhängig ist:

a) von dem Maße der gegenseitigen Löslichkeit der in dem Gemisch enthaltenen Bestandteile,

b) von dem Mengenverhältnis der Bestandteile in dem Gemische,

c) von den Druck- bzw. Temperaturverhältnissen, unter denen die Verdampfung erfolgt.

In bezug auf die Löslichkeit liegen folgende Möglichkeiten vor:

1. vollkommene, bzw. nahezu vollkommene Unlöslichkeit,
2. teilweise Löslichkeit,
3. vollkommene Löslichkeit
   a) ideale Lösungen,
   b) Lösungen mit Minimum-Siedepunkt,
   c) Lösungen mit Maximum-Siedepunkt.

Bei Unlöslichkeit (Beispiele: Kohlenwasserstoffe und Wasser, ätherische Öle und Wasser) ist das Mengenverhältnis der Bestandteile im Dampf unabhängig von der Zusammensetzung der Ursprungsflüssigkeit und entspricht, in *Mol.-%* ausgedrückt, dem Verhältnis der Teildrücke der einzelnen Bestandteile, oder in *Gew.-%* dem Verhältnis der Produkte aus Teildruck und *Mol.-Gew.*:

$$\frac{g^1}{g^2} = \frac{p^1 \cdot M^1}{p^2 \cdot M^2}$$

Die Summe P der Teildrücke p^1 und p^2 ergibt den Druck, unter dem das Gemisch siedet, wobei vorausgesetzt ist, daß p^1 und p^2 für gleiche Temperaturen gelten. Sind die Teildrücke der Bestandteile bekannt, so kann daher die Zusammensetzung der Dämpfe errechnet werden. Die Siedetemperatur liegt bei diesen Gemischen unterhalb des Siedepunktes des am niedrigsten siedenden Bestandteiles. Eine zeichnerische Darstellung der Beziehungen zwischen Siedetemperatur, Gesamt- und Teildruck eines Benzol- und Wassergemisches zeigt Abb. 176.

Bei teilweiser Löslichkeit der Bestandteile (Beispiele: Phenol und Wasser, Anilin und Wasser) weicht die beobachtete Zusammensetzung des Dampfgemisches von der unter der Annahme der Unlöslichkeit berechneten mehr oder weniger ab. Bei Gemischen bzw. Gemengen mit Wasser tritt die Erscheinung auf, daß sich

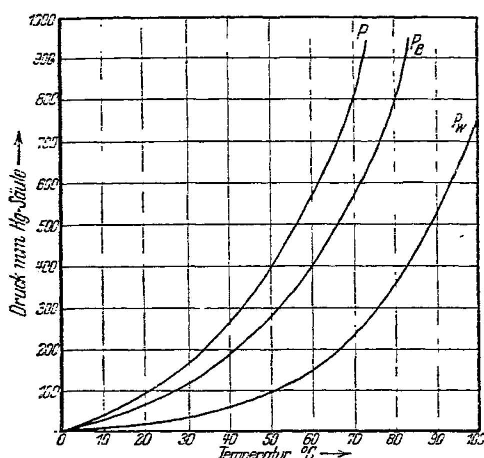


Abb. 176. Beziehungen zwischen *Kp*, Gesamt- und Teildruck eines Benzol- und Wassergemisches. *P* Gesamtdruck; *Pb* Teildruck des Benzoldampfes; *Pw* Teildruck des Wasserdampfes.

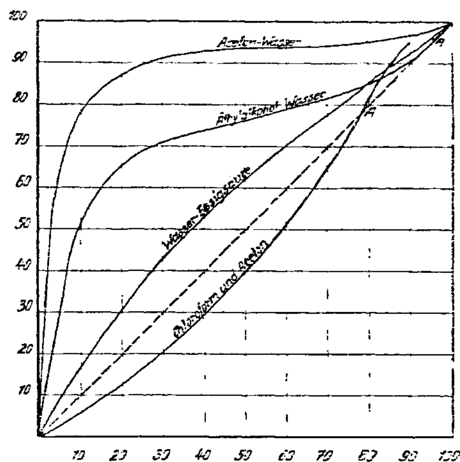


Abb. 177. Dampfkurven.
A = Ausgezeichnete Punkte.

meist der Anteil des Wassers im Dampf gegen den errechneten vergrößert. Der Siedepunkt liegt unterhalb und in einzelnen Fällen ganz in der Nähe des flüchtigeren Bestandteiles.

Bei allen Gemischen vollkommen ineinander löslicher Bestandteile treten in stärkerem Maße Einwirkungen intramolekularer Kräfte auf, die eine Abweichung der resultierenden Teildrücke von den Teildrücken der reinen Bestandteile hervorrufen. Unter diesen Lösungen gibt es eine beschränkte Zahl, bei denen sich die Dampfzusammensetzung berechnen läßt, weil sie die Eigenart haben, daß die Dampfteildrücke der Bestandteile ihren Molenbrüchen proportional sind. Solche Lösungen (Beispiele: Methylalkohol und Äthylalkohol, Benzol und Toluol), die meist aus chemisch nahe verwandten Körpern bestehen, werden ideale genannt. Ihr Siedepunkt liegt zwischen den Siedepunkten der Bestandteile und richtet sich nach ihrem Mengenverhältnisse. Ideale Lösungen von Bestandteilen, deren Siedepunkte sehr nahe nebeneinander liegen, lassen sich schwer trennen.

Bei den meisten Gemischen vollkommen ineinander löslicher Bestandteile ist eine Berechnung der Dampfzusammensetzung über dem siedenden Gemische infolge der verschiedenartigen und einer Messung schwer zugänglichen Einwirkungen der intramolekularen Kräfte bisher nicht möglich, und man ist auf die mehr oder minder genauen und noch nicht sehr zahlreichen Beobachtungen verschiedener Forscher angewiesen.

Die Dampfkurven der Abb. 177, die die Ergebnisse einiger Untersuchungen graphisch wiedergeben, lassen erkennen, daß im allgemeinen, wie zu erwarten, der

Gehalt des Dampfes reicher an dem leichter siedenden Bestandteile des Ursprungsgemisches ist als dieses selbst. Es finden sich jedoch auch Fälle, in denen die Abszissenwerte gleich den Ordinatenwerten sind, die Dampfzusammensetzung also gleich der Flüssigkeitszusammensetzung ist. Diese Punkte im Verlauf der Dampfkurve werden ausgezeichnete Punkte und die Gemische von entsprechender Zusammensetzung ausgezeichnete oder auch azeotropische oder eutektische Gemische (s. auch Bd. **II**, 10) genannt. Gemische mit einem ausgezeichneten Punkte sind häufiger, als bisher durch Versuche festgestellt worden ist. Das Vorhandensein eines ausgezeichneten Punktes kann man erwarten, wenn sich die Dampfdruckkurven der Bestandteile, wie sie z. B. für Benzol und Wasser in Abb. 176 angegeben sind[1], schneiden. Hierzu ist zu bemerken, daß es auch Gemische gibt, bei deren Bestandteilen sich die Dampfdruckkurven nicht schneiden, die aber trotzdem einen ausgezeichneten Punkt haben, eine Erscheinung, die ihren Grund in der Beeinflussung der Teildrücke durch intramolekulare Kräfte hat. Die Kenntnis von dem Vorhandensein eines ausgezeichneten Punktes ist für die Technik von Bedeutung, weil diese Punkte die Grenze bedeuten, bis zu welcher eine Trennung auf dem Wege der Destillation möglich ist. Wichtig zu wissen ist jedoch, daß sich der ausgezeichnete Punkt bei einer Änderung des Druckes, unter dem die Verdampfung des Gemisches erfolgt, verschieben kann. Als Beispiel diene das Verhalten des technisch wichtigen Äthylalkohol-Wasser-Gemisches. Unter dem atmosphärischen Druck von 760 *mm Hg* entwickelt ein Gemisch von 95,6 *Gew.-%* Alkohol und 4,4*%* Wasser einen Dampf von gleicher Zusammensetzung und kann somit durch Verdampfung und Kondensation niemals weiter getrennt werden. Wird der Druck unter 70 *mm Hg* verringert, so verschwindet der ausgezeichnete Punkt, und es gelingt bei genügend intensiver Fraktionierung, einen Alkohol von 100*%* zu gewinnen.

In vielen Fällen ist mit dem ausgezeichneten Punkte ein Minimum-Siedepunkt verbunden, wie in dem soeben angeführten Beispiel des Gemisches aus Äthylalkohol und Wasser. Während die Siedepunkte der reinen Komponenten bei einem Druck von 760 *mm Hg* bei 78,3 bzw. 100° liegen, siedet das Gemisch von 95,6 *Gew.-%* Alkoholgehalt bei 78,15°. Das Vorhandensein eines Minimum-Siedepunktes läßt auf eine relativ lockere molekulare Bindung des betreffenden ausgezeichneten Gemisches schließen. Es ist aber auch möglich, daß zwischen den Bestandteilen eines Gemisches so starke molekulare Bindekräfte auftreten (man spricht dann von Molekularverbindungen), daß die Teildrücke der Komponenten so verringert werden, daß ein Sieden erst bei einer Temperatur eintritt, die höher liegt als der Siedepunkt der höchst siedenden Komponente. Es liegt dann ein Maximum-Siedepunkt vor. Ein besonders ausgeprägtes Beispiel bildet das Gemisch von Essigsäure und Triäthylamin. Essigsäure siedet bei 118°, Triäthylamin bei 89°, das Gemisch jedoch erst bei 162°, weil anscheinend essigsaures Triäthylamin vorliegt. Bisher sind Gemische von zwei reinen Komponenten (binäre Gemische) betrachtet worden. Treten, wie es in der Technik meist der Fall ist, Gemische mit mehr Komponenten auf, so ist das Mengenverhältnis der Bestandteile im Dampfe gleichfalls durch die resultierenden Kräfte bestimmt, die durch die Teildrücke der reinen Bestandteile und die Wirkungen der Lösungsaffinitäten unter den gegebenen Druck- und Temperaturverhältnissen bedingt sind.

Gemische von mehreren ineinander unlöslichen Bestandteilen, die praktisch kaum vorkommen, würden von den Ursprungsgemischen unabhängige Dampfzusammensetzungen ergeben, die sich, wie bei binären Gemischen, aus dem Verhältnis der Teildrücke der reinen Komponenten ergeben.

Ideale Gemische, wie etwa dasjenige aus Benzol, Toluol und Xylol, ergeben ebenfalls wie bei binären Gemischen aus den Teildrücken der reinen Komponenten

---

[1] Aus Abb. 176 aber nicht ersichtlich.

und dem Mengenverhältnis im Ursprungsgemisch berechenbare Dampfzusammensetzungen.

Bei mehrfachen Gemischen aus sonstigen vollkommen ineinander löslichen Bestandteilen ist eine Berechnung der Dampfzusammensetzung nicht möglich. Es lassen sich nur gewisse Schlüsse aus dem Verlauf der Dampfdruckkurven der Komponenten und ihrem Verhalten in binären Gemischen, falls es bekannt ist, ziehen.

Häufig sind in der Technik Gemische zu trennen, die einen oder mehrere Bestandteile enthalten, die in einer der übrigen Komponenten ganz oder teilweise löslich, in einer anderen jedoch unlöslich oder nur beschränkt löslich sind. Beispiele sind das bei der Spiritusgewinnung auftretende Gemisch aus Äthylalkohol, Wasser und höheren Alkoholen (Fuselölen) oder das in der Filmindustrie vorkommende Lösungsmittelgemisch von Äther, Äthylalkohol, Butylalkohol, Campher und Wasser; ferner das zum Waschen von Paraffinölen gebrauchte Gemisch von Benzol und Äthylalkohol (s. Braunkohlenschwelerei, Bd. **II**, 611), das mit Wasser und Spuren von schwereren Ölen anfällt, u. a. In solchen Fällen ist die Dampfzusammensetzung wesentlich davon abhängig, in welchen Mengen die Bestandteile vorhanden sind. In einem Gemische von wenig Äthylalkohol und viel Wasser entwickeln z. B. Butylalkohol und Campher wegen ihrer geringen Wasserlöslichkeit einen hohen Teildruck. Ist dagegen viel Alkohol und wenig Wasser vorhanden, so wird der Teildruck der gleichen Bestandteile infolge der hohen Löslichkeit gegenüber reinem Äthylalkohol sehr gering. Diese Verhältnisse führen zu besonderen Zonenbildungen in den Apparaten, über die später noch mehr zu sagen ist. Allgemein können, wenn man die Komponenten nach ihren steigenden Siedepunkten mit A, B, C u. s. w. bezeichnet, folgende Anhaltspunkte gegeben werden:

1. Ist A in B löslich, jedoch nicht in C, B jedoch auch in C löslich, so verläuft die Destillation ähnlich, wie wenn eine vollständige Löslichkeit der Komponenten vorläge.

2. Ist B in A löslich, jedoch nicht in C, A aber löslich auch in C, so ist die Menge von B im Dampf von dem Überwiegen von A oder C in der Ursprungsflüssigkeit abhängig.

3. Ist C in A löslich, jedoch nicht in B, A aber auch in B, so ist das Mengenverhältnis von dem Überwiegen von A oder B abhängig. Bei einem Überwiegen von B liegt der *Kp* des Gemisches zwischen A und B, und C entwickelt einen entsprechend dem Grade der Unlöslichkeit gegen den der reinen Komponente wenig verminderten Teildruck.

Hierbei können naturgemäß auch verschiedene binäre oder auch mehrfache ausgezeichnete Gemische auftreten.

Die Löslichkeitsverhältnisse können bei Gemischen durch die Art der Gewinnung natürlich gegeben sein, wie z. B. bei dem aus einer vergorenen Maische abdestillierten Rohspiritus. Man kann aber auch ein Gemisch in seinem Verhalten bei der Verdampfung absichtlich durch Hinzufügen eines löslichen oder unlöslichen Stoffes in bestimmter Richtung beeinflussen. Dies geschieht z. B. bei der Entwässerung von Äthylalkohol durch gemeinsame Destillation mit Benzol oder Glycerin (Bd. **I**, 731) oder beim Zerlegen anderer ausgezeichneter Gemische unter Zuhilfenahme von Wasser als Zusatz. Auch nicht- oder schwerflüchtige Stoffe, die zu den Komponenten eines Gemisches eine verschiedene Lösungsaffinität besitzen, können die Zusammensetzung des entstehenden Dampfgemisches beeinflussen; dann spricht man von einer Destillation unter Benutzung der auswählenden Löslichkeit.

II. Kondensation. Der für die theoretische Erörterung der Gesetzmäßigkeiten in Frage kommende Begriff der reinen Kondensation muß von dem Begriffe der Kondensation im technischen Sinne getrennt werden, da unter der letzteren das Endergebnis einer stets aus Kondensation und Wiederverdampfung sich zusammensetzenden Wirkung verstanden wird.

In bezug auf den reinen Kondensationsvorgang besteht die Auffassung, daß er eine Umkehrung des Verdampfungsvorganges in dem Sinne darstelle, daß das Teilkondensat zum Restdampfe in demselben Verhältnis stehen müsse wie eine Ursprungsflüssigkeit zu dem sich daraus entwickelnden Dampfe, und daß daher mit einer Kondensation immer ein den gleichen Gesetzmäßigkeiten wie die Verdampfung unterworfener Trennungsvorgang verbunden sein müsse. In dieser Form steht die Auffassung jedoch nicht im Einklang mit tatsächlichen Vorgängen, z. B. daß ein Dampfgemisch aus ineinander unlöslichen Komponenten, das aus einem beliebig zusammengesetzten Ursprungsgemisch entstanden sein kann, niemals durch Kondensation entsprechend zerlegt werden kann; denn in diesem Falle geht die Kondensation unter gleichbleibenden Druckverhältnissen vor sich; mithin muß die Zusammensetzung des Restdampfes gleich der des Gesamtdampfes sein und daher auch das Kondensat die gleiche Zusammensetzung wie der Gesamtdampf und der Restdampf haben.

Welchen Einfluß die Lösungsaffinität der Bestandteile bei dem Kondensationsvorgange hat, ist noch nicht genügend untersucht, um Gültiges mitteilen zu können. Anzunehmen ist jedoch, daß sich die Lösungsaffinität beim Übergange aus der dampfförmigen in die flüssige Phase anders auswirkt als bei dem umgekehrten Vorgange, und daß das veränderte Mengenverhältnis der Bestandteile im Dampf bei ineinander löslichen Komponenten die Entstehung eines Kondensates von ähnlicher oder gleicher Zusammensetzung wie das bei der Verdampfung bedingte Ursprungsgemisch nicht zuläßt. Die durch reine Kondensation zu erzielende Trennung läßt sich schwer ermitteln, weil es praktisch unmöglich ist, das Kondensat im Augenblicke der Entstehung von dem Restdampfe zu trennen und so eine Wiederverdampfung mit ihrer trennenden Wirkung auszuschalten. Die Trennung durch reine Kondensation darf im allgemeinen nach den bisher vorliegenden Beobachtungen als wenig intensiv angenommen werden.

Auch in der Technik angewendete Verfahren, die eine Trennwirkung in der Hauptsache durch nach und nach erfolgende Kondensation anstreben, wie ein kontinuierliches Verfahren bei der Teerdestillation, hat zu keiner scharfen Fraktionierung geführt, obgleich dabei Wiederverdampfungsvorgänge den Trennvorgang begünstigen.

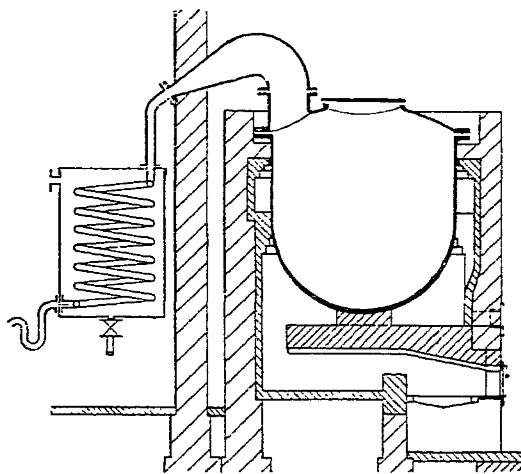
Es ist auch erwartet worden, daß man durch eine Kühlung von genügender Stärke in einem Apparatteile eine beliebig niedrige Temperatur hervorrufen und dadurch eine gewünschte, dieser Temperatur entsprechende Dampfzusammensetzung herbeiführen könne. Eine Trennung auf diesem Wege ist jedoch nicht erreicht worden und kann nicht erreicht werden, weil sich durch keine Kondensation der Teildampfdruck nur einer Komponente willkürlich heruntersetzen läßt.

Besondere Verhältnisse liegen bei der teilweisen Kondensation ungesättigter Dampfgemische vor. Hierbei fällt zunächst der im Überschuß vorhandene Bestandteil als Kondensat aus. Aus einem ungesättigten Dampfgemische von 20 *Gew.-%* Benzol und 80 *Gew.-%* Wasser wird sich z. B. bei der Kondensation unter atmosphärischem Druck zunächst so lange Wasser kondensieren, bis der Restdampf das Verhältnis von 91 *Gew.-%* Benzol und 9 *Gew.-%* Wasser erreicht hat. Die sich weiter kondensierenden Mengen haben die Zusammensetzung des Restdampfes. Eine derartige Trennung findet z. B. bei der Destillation von Fettsäure oder anderen unlöslichen Stoffen unter Anwendung von überhitztem Dampf statt. Bei der Abkühlung des Dampfgemisches auf niedrigere Temperatur zerfällt es in gesättigten Restdampf, z. B. von Fettsäure und Wasser, und in Kondensat aus überschüssiger Fettsäure, das getrennt aufgefangen werden kann. Nur in diesen letzten Fällen kann mit einer wirkungsvollen Trennung durch reine Kondensation gerechnet werden. Auf die Wirkung der in der Technik stets in Frage kommenden, immer mit Wiederverdampfung gemischten Kondensation wird später näher eingegangen werden.

B. Wahl des Destillationsverfahrens.

Die Wahl eines Verfahrens in der Technik ist in erster Linie durch die bisher behandelten, für die Komponenten des zu trennenden Gemisches geltenden physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten bestimmt und richtet sich ferner nach der angestrebten Vollkommenheit der Trennung, der höheren oder niedrigeren Siedetemperatur des Gemisches und der Komponenten, den Betriebsverhältnissen, denen das Verfahren anzupassen ist, den Rücksichten auf chemische Veränderungen und wärmewirtschaftliche Erfordernisse. Die Fülle der Möglichkeiten läßt sich unter eine Reihe von Hauptgesichtspunkten ordnen, die im folgenden behandelt werden sollen.

1. Einfache Destillation und Rücklaufverfahren. Die einfache Destillation besteht aus einem einzigen Verdampfungsvorgange mit nachfolgender Verdichtung und Kühlung der erzeugten Dämpfe. Ihre Wirkung genügt, wenn es sich um eine leicht erfolgende Trennung handelt, oder wenn der aus einem Gemische entstehende Dampf in seiner Zusammensetzung den Anforderungen an das zu erzeugende Destillat bereits genügt. Beispiele hierfür sind die Wasserdestillation oder die Destillation einer Miscella bei Extraktionsverfahren.


Abb. 178. Apparat zur Destillation von Harz.

Bleibt das Destillat während der ganzen Dauer der Destillation in seiner Zusammensetzung gleich, so wird es als einziges Produkt gesammelt. Tritt dagegen im Verlaufe der Verdampfung eine Veränderung in der Zusammensetzung des siedenden Gemisches und damit auch des daraus entstehenden Dampfes ein in der Weise z. B., daß das Dampfgemisch entsprechend seiner Entstehungszeit reicher an Leichter- oder Schwerersiedendem ist, so wird häufig das Destillat nach Fraktionen getrennt aufgefangen. Eine solche einfache Destillation (Abb. 178) mit Trennung des Destillates in Fraktionen liefert z. B. bei einer primitiven Harzdestillation nacheinander wässerigen Vorlauf, Pinolin und Harzöle von verschiedenen Siedegrenzen neben Pech als Rückstand.

Hiervon verschieden ist die einfache Destillation mit folgender fraktionierter Kondensation, wie z. B. bei der Reinigung von Fettsäure, bei der ein bei der Verdampfung unverändert entstehendes Dampfgemisch durch nach und nach erfolgende Kondensation in mehrere verschieden zusammengesetzte Fraktionen zerfällt, die gleichzeitig gewonnen werden.

In den meisten Fällen genügt diese einfache Form der Destillation nicht, um den angestrebten Grad der Trennung zwischen den Komponenten zu erreichen. Ein primitiver, zunächst beschrittener Weg, um zu reineren Fraktionen zu gelangen, war der, daß das gewonnene Destillat einer neuen, wieder eine andere Destillatzusammensetzung liefernden Verdampfung unterworfen wurde und daß diese Maßnahme so oft wiederholt wurde, bis das Destillat die genügende Reinheit aufwies.

Die gleiche Wirkung wird in der modernen Technik durch Dephlegmation und Kolonnenaufsätze erreicht. Da bei diesen Destillationsverfahren ein Rücklauf als wesentliche Bedingung des Trennungsvorganges auftritt, können diese Verfahren unter der Bezeichnung Rücklaufverfahren zusammengefaßt werden. In der einfachsten Form tritt eine Trennung dieser Art schon dort auf, wo sich in dem Helm einer Blase oder einer zum Kühler führenden Rohrleitung infolge Abkühlung durch

die umgebende Luft gewisse Mengen der Destillatdämpfe niederschlagen und die nachfolgenden Dämpfe eine Wiederverdampfung hervorrufen, da der *Kp* des Niederschlages niedriger ist als die Temperatur der nachfolgenden Dämpfe. Der zum Kühler gelangende Destillatdampf hat dann bereits eine andere Zusammensetzung als das aus der siedenden Blasenfüllung aufsteigende Dampfgemisch, und der zur Blase von den Wandungen des Helmes und des Verbindungsrohres zurückgelangende Rücklauf weist auch ein anderes Mengenverhältnis der Bestandteile auf als der aus der Blase aufsteigende Dampf. Diesen Vorgang bezeichnet man als Dephlegmation. Der Name, der aus der Spiritusindustrie stammt, deutet auf die Befreiung des Destillatdampfes vom Phlegma, von schwerer siedenden Anteilen. Charakterisiert ist er durch die enge Verbindung der mehr oder minder intensiven, durch Wärmeentziehung bedingten Kondensations- und Wiederverdampfungsvorgänge und die für eine volle Wirkung wesentliche Bedingung der Gegenbewegung von Destillatdämpfen und Niederschlag.

Bei der oben geschilderten Art der Dephlegmation, bei der eine unbestimmte und ungleichmäßige Abkühlung durch die Luft erfolgen kann, oder bei ähnlichen Verhältnissen spricht man von einer wilden Dephlegmation. Bei geregelter Dephlegmation wird durch eine genau eingestellte Zufuhr eines geeigneten Kühlmittels eine bestimmte Menge Rücklauf erzeugt. Manche Trennung kann durch Aufsetzen einer Dephlegmationsvorrichtung, wie sie in den Abb. 179 und 180 dargestellt ist, auf eine Destillierblase schon genügend intensiv gestaltet werden, wenn eine einfache Destillation nicht zu dem gewünschten Ergebnisse führt. Die Wirkung der Dephlegmation ist von folgenden Faktoren abhängig:

a) sie wächst mit der abgeführten Wärmemenge und dem dadurch bedingten Verhältnis vom Gesamtdampf zum Restdampf,

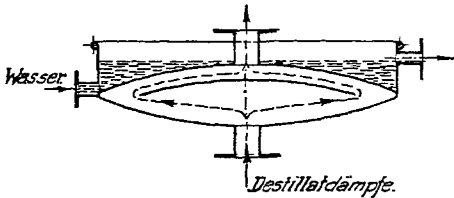


Abb. 179. Dephlegmator.

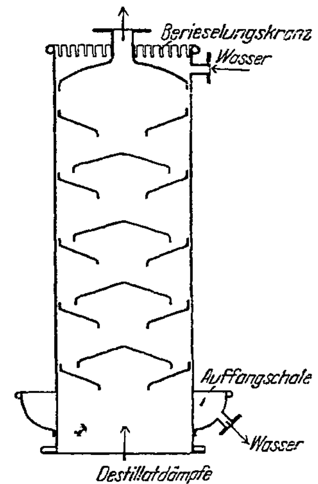


Abb. 180. Dephlegmator.

b) sie ist umso größer, je länger der Weg ist, auf dem der Rücklauf der Einwirkung der Dämpfe ausgesetzt ist, und je feiner verteilt der Rücklauf den Dämpfen begegnet.

Da in den meisten Fällen bei der Dephlegmation der Weg des Rücklaufes nur verhältnismäßig kurz sein kann und die Verteilung unvollkommen ist, da ferner durch die intensive Kühlung die Mengen der die Wiederverdampfung hervorrufenden nachfolgenden Dämpfe schnell abnehmen, so ist die durch die Dephlegmation zu erreichende Trennung immerhin beschränkt und erfordert einen hohen Wärmeaufwand.

Das wirkungsvollste, wirtschaftlichste und technisch wichtigste Rücklaufverfahren ergibt sich, wenn Rücklauf und Dämpfe zwischen erster Verdampfung und Verdichtung durch Wärmeentziehung einen längeren Weg im Gegenstrom zurücklegen müssen und auf diesem in feiner Verteilung und genügend lange aufeinander einwirken können. Dies ist bei Verwendung von geeigneten Kolonnenaufsätzen der Fall. Der Vorgang wird als Rektifikation bezeichnet und ist dadurch charakterisiert, daß ohne eine Vermehrung oder Verminderung der Summe der vorhandenen Wärmeenergien innerhalb des Vorganges eine Veränderung in der Zusammensetzung der Dämpfe erfolgt.

Der Vorgang spielt sich dabei im einzelnen folgendermaßen ab: Bei Beginn der Verdampfung steigen zunächst in einer Kolonne Dämpfe auf, die die gesetz-

mäßige, der Ursprungsflüssigkeit entsprechende Zusammensetzung haben, also meist leichter und schwerer Siedendes noch wenig getrennt enthalten. Diese Dämpfe werden in einem oberhalb der Kolonne angeordneten Rückflußkühler (Kondensator oder Dephlegmator) verdichtet. Es entsteht ein Rücklauf, der in die Kolonne zurückgelangt und hier, wie oben bei der Dephlegmation geschildert, durch die nachfolgenden Dämpfe wieder aufgekocht wird. Die aus diesem Rücklaufe entstehenden Dämpfe ändern ihre Zusammensetzung entsprechend den für das jeweilige Gemisch geltenden physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten, d. h. es reichert sich meist eine bestimmte Komponente in ihnen an. Dieser Vorgang wiederholt sich und setzt sich auf dem ganzen Wege durch die Kolonne fort, bis ein gewisser Beharrungszustand eintritt, bei dem die Destillatdämpfe eine gleichbleibende Zusammensetzung behalten und ebenfalls innerhalb der Kolonne sich an gleichen Stellen eine gleichbleibende Zusammensetzung der aufsteigenden Dämpfe einerseits und des Rücklaufes andererseits einstellt. Ein vollkommener Beharrungszustand und die höchste erreichbare Trennwirkung tritt ein, wenn alle in den Rückflußkühler eintretenden Dämpfe restlos niedergeschlagen werden, ein Grenzfall, der praktisch jedoch nicht in Frage kommt, da ein gewisser Teil der Destillatdämpfe als Produkt aus dem Prozesse gewonnen werden muß.

Die Trennwirkung der Rektifikation ist von folgenden Bedingungen abhängig:

a) von dem Maße der Wärmeentziehung in dem Rückflußkühler. Je größer das Verhältnis der in dem Rektifikator aufsteigenden Dämpfe zu den als Produkt abgenommenen Restdämpfen ist, umso intensiver ist die Wirkung des Rektifikators.

b) von der Länge des Weges, den Dampf und Rücklauf im Gegenstrom zurücklegen. Je höher die Kolonne ist und je mehr Böden sie enthält umso wirkungsvoller ist sie.

c) von der Vollkommenheit der Durchmischung von Dampf und Rücklauf. In je feinerer Verteilung Dampf und Rücklauf aufeinander einwirken, umso vollkommener ist die Trennung.

Es ist versucht worden, auf Grund der von Forschern für gewisse Gemische ermittelten Dampfkurven für diese Gemische rechnerisch oder graphisch die für eine bestimmte Trennung erforderliche Bödenzahl von Kolonnen und die in dem Rücklaufkühler zu entziehenden Wärmemengen festzulegen. Die Ergebnisse dieser dankenswerten Bemühungen weichen jedoch so sehr von den tatsächlichen Verhältnissen ab, daß diese Methoden noch keine verläßlichen Werte für die Praxis liefern. Diese Methoden müssen zum Teil auf voneinander abweichenden Forschungsergebnissen in bezug auf die Zusammensetzung der Dämpfe aufbauen und mit vereinfachenden Annahmen hinsichtlich der Vorgänge in den Kolonnen arbeiten, durch die beträchtliche Fehlerquellen in die Berechnungen hineingetragen werden. Die hierbei sich verschiedentlich findende Annahme, man könne in den Kolonnen ein den Gesetzmäßigkeiten entsprechendes Verhältnis zwischen den von einem Boden aufsteigenden Dämpfen und dem diesen Boden verlassenden Rücklauf voraussetzen (HAUSBRAND), ist nicht zulässig; vielmehr muß ein gesetzmäßiges Verhältnis zwischen dem entstehenden Dampfe und einer Flüssigkeit auf dem Boden bestehen, welche sich errechnen läßt, wenn man den Durchschnitt der Zusammensetzung des zufließenden und des abfließenden Rücklaufes einsetzt und das Hinzukommen der in die Flüssigkeit eintretenden, vom nächst tiefer liegenden Boden kommenden Dämpfe berücksichtigt. Hierbei ist selbstverständlich das Mengenverhältnis von dem Rücklauf zu den hinzukommenden Dämpfen von Einfluß. Unter der Voraussetzung, daß oberhalb der Kolonne eine restlose Kondensation erfolgt, gilt an einer beliebigen Stelle der Kolonne (Abb. 181, s. S. 606)

$$N = \frac{x_{D_2}}{\dfrac{\dfrac{x_{r_2} + x_{r_1}}{2} + x_{D_1}}{2}},$$

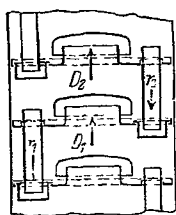


Abb. 181. Wirkungsweise einer Kolonne. *D* Dämpfe; *r* Rücklauf.

worin X den Gehalt in Prozenten an Leichtsiedendem der durch den Index bezeichneten Dämpfe bzw. Rückläufe bedeutet und N das gesetzmäßige Verhältnis zwischen entstehendem Dampfe und zugehöriger Ursprungsflüssigkeit.

Daß auf rechnerischem Wege brauchbare Formeln für die Praxis gewonnen werden, ist weiter dadurch erschwert, daß die verschiedenen Formen der Böden und Füllungen von Kolonnen, von denen später noch Beispiele gegeben werden, von ganz ungleicher Wirkung sind, weil die Verteilung der Dämpfe von einer idealen Wirkung mehr oder weniger weit entfernt ist und auch die Beanspruchung, d. h. das Maß der Destillationsgeschwindigkeit die Wirkungsweise sehr verändert. So werden sich zunächst immer nur einzelne bestimmte Fälle rechnerisch erfassen lassen, und man ist im allgemeinen in erster Linie auf die Erfahrung und auf Analogieschlüsse angewiesen. Einen Anhalt kann der Verlauf der Dampfkurven von Gemischen (Abb. 177) insofern geben, als bei einem steilen Ansteigen derselben damit zu rechnen ist, daß wenig Böden bzw. geringe Rücklaufmengen genügen, um die Trennung zu erreichen, während bei einem flachen Verlaufe Entgegengesetztes zu erwarten ist. Die Wirkung der Rektifikation wird wesentlich unterstützt, wenn der mit der Kolonne verbundene Rückflußkühler nach dem Prinzip der Dephlegmation arbeitet, d. h. wenn der darin erzeugte Rücklauf den aufsteigenden Dämpfen entgegenfließt.

Hinsichtlich des wärmewirtschaftlichen Wirkungsgrades der Rücklaufverfahren läßt sich folgende Reihenfolge aufstellen:

am ungünstigsten: reine Dephlegmation,
besser: Dephlegmator mit Rektifikationseinbauten,
„ niedrige Kolonne mit Dephlegmator,
„ hohe Kolonne mit Kondensator,
am günstigsten: gleich hohe Kolonne mit Dephlegmator.

Die Frage, ob es zweckmäßig ist, die Rektifizierkolonnen mit Wärmeschutz zu versehen, kann dahin beantwortet werden, daß im allgemeinen die verhältnismäßig geringe Dephlegmationswirkung an den der Luftkühlung ausgesetzten Kolonnenwandungen als Unterstützung des Rektifikationsvorganges bei niedriger siedenden Flüssigkeiten und größeren Kolonnenabmessungen willkommen ist, obwohl eine geringe Verschlechterung der wärmewirtschaftlichen Verhältnisse eintritt. Bei höher siedenden Gemischen müssen merkliche Wärmeverluste auftreten, und es wird notwendig, eine Isolierung vorzunehmen. Grundsätzlich muß man berücksichtigen, daß jede Menge Dampf, die schon im unteren Teil der Kolonne an den Wandungen kondensiert ist, nicht mehr an der in der Kolonne durch wiederholte Verdampfung zu leistenden Arbeit teilnehmen kann.

2. Füllungsweiser und stetiger Betrieb. Bei einem füllungsweisen (diskontinuierlichen, periodischen) Betriebe wird eine größere Menge des zu trennenden Gemisches als einmalige Füllung in einem geeigneten Behälter erhitzt und so weit verdampft, bis der Rückstand keine Bestandteile mehr enthält, die von ihm getrennt werden können oder sollen. Die Destillation, bzw. bei Verwendung von Kolonnenaufsätzen die Rektifikation, verläuft dann so, daß die Komponenten eines Gemisches, soweit sie durch die Art der Apparate scharf voneinander getrennt werden können, ihrem physikalischen Verhalten entsprechend zeitlich nacheinander übergehen und getrennt aufgefangen werden können.

Diese Arbeitsweise, die in bezug auf die Betriebsführung die einfachste ist und die am wenigsten komplizierten apparativen Hilfsmittel erfordert, ist in der Technik die früheste und lange Zeit allein gebräuchliche gewesen. Ihre Nachteile jedoch, der Zeitverlust durch Füllen und Entleeren sowie Ankochen der Blasen, der wärmewirtschaftliche Mangel, daß die Erhitzung der Füllung viel Wärme in

Anspruch nimmt, die beim Ablassen des Rückstandes zum Teil verlorengeht, und schließlich der wichtigste, daß meist gewisse nicht scharf getrennte Übergangsfraktionen auftreten, die in dieser Form nicht verwertbare Gemische darstellen und gesammelt und nochmals aufgearbeitet werden müssen, haben dazu geführt, daß sich andere Arbeitsweisen entwickelt haben. Eine wärmewirtschaftliche Verbesserung bedeutete es schon, wenn die Destillatdämpfe durch eine in einen Behälter eingebaute Schlange geleitet wurden, in dem die demnächst zu verarbeitende Füllung auf diese Weise vorgewärmt wurde, so daß der Zeitverlust beim Ankochen vermindert und die Verdampfungswärme des Destillates zur Erhitzung ausgenutzt wurde.

Die weitere Entwicklung vollzog sich in Richtung auf einen stetigen (kontinuierlichen) Betrieb hin, bei dem ununterbrochen das zu verarbeitende Gemisch zugeführt und ebenso Fraktionen und Rückstand abgenommen werden können. Je nach dem Ausgangsgemisch bzw. der Zahl der zu trennenden Komponenten oder Fraktionen und der technischen Durchführung der Trennung ergeben sich verschiedene Formen dieser Arbeitsweise. Eine rohe Zerlegung eines Gemisches in ein Destillat und in einen Rückstand in stetigem Betriebe kann schon erfolgen, indem das vorgewärmte Gemisch ständig einer beheizten Blase zufließt und hier durch die Verdampfung in einen an Leichtersiedendem reicheren Dampf und einen an Schwerersiedendem reicheren Rückstand zerfällt, welch letzterer ebenfalls ununterbrochen abgeleitet wird. Es ist hierbei durch entsprechende Einbauten in die Destillierblasen dafür zu sorgen, daß das zufließende Gemisch erst auf einem längeren Wege zum Abflusse gelangen kann. Diese Arbeitsweise wird bei einigen Teerdestillationsverfahren angewendet. Die hierdurch erreichte Trennung ist naturgemäß nicht weitgehend. Sie ist durch Hinzufügung von Kolonnen, in denen die aus den Blasen kommenden Dämpfe durch Rektifikation weiter zerlegt werden, wirkungsvoller gestaltet worden.

Die vollkommenste und wärmewirtschaftlich vorteilhafteste Arbeitsweise wird erreicht, wenn auch die rohe Zerlegung nicht in einer Blase, sondern in einer geeigneten Kolonne vor sich gehen kann, d. h. wenn das zu trennende Gemisch eine Kolonne von oben nach unten durchfließt und auf diesem Wege durch im unteren Teile erzeugte Dämpfe derart durchgekocht wird, daß der Abfluß von dem unteren Teile der Kolonne nichts mehr von demjenigen Bestandteile enthält, der in das Destillat übergehen soll. Dieser letztere Bestandteil reichert sich hierbei in den Dämpfen nach oben hin von Boden zu Boden an. Welche wärmewirtschaftlichen Vorteile diese Arbeitsweise bieten kann, läßt sich aus der folgenden Gegenüberstellung ersehen.

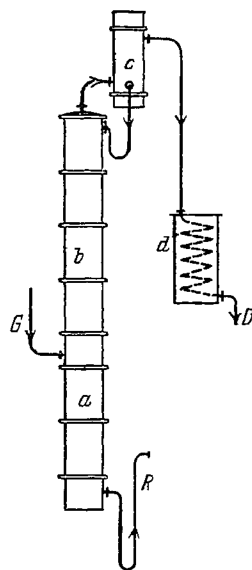


Abb. 182. Schema einer Destillationskolonne. *a* Destillierkolonne; *b* Rektifizierkolonne; *c* Rückflußkühler; *d* Destillatkühler; *G* Eintritt des Gemisches; *D* Destillat; *R* Rückstand.

Von einem Gemische mußten bei einer Destillation aus einer Blase etwa 30% verdampft werden, um einen darin zu 3% enthaltenen Körper genügend vollständig abzudestillieren, während bei der Destillation des gleichen Gemisches in einer Kolonne mit 14 Böden nicht mehr als 10—12% davon abdestilliert werden mußten, um das gleiche Resultat zu erhalten, wobei dann auch eine entsprechend höhere Konzentration des abdestillierten Körpers in den die Kolonne verlassenden Dämpfen erreicht wurde.

Die Zerlegung eines binären Gemisches in seine reinen Komponenten im stetigen Betriebe wird in der Regel in einer Kolonne, wie sie in Abb. 182 schematisch angegeben ist, vorgenommen. In dem Teile unterhalb des Eintritts des Gemisches, der als Destillierkolonne *a* bezeichnet wird, erfolgt das Abtreiben der leichter siedenden

Komponente, die vermischt mit Schwerersiedendem als Dampf in die darüber angeordnete Rektifizierkolonne *b* steigt, in der dann die weitere Trennung mit Hilfe des Rücklaufes aus dem Dephlegmator *c* erfolgt. Es wird dann vom Kühler *d* das Leichtersiedende in höchstmöglicher Konzentration gewonnen, während das Schwerersiedende durch den unteren Ablauf *R* der Destillierkolonne den Apparat verläßt. Von besonderem Einfluß ist bei dieser Anordnung die Temperatur des eintretenden Gemisches *G*. Wärmewirtschaftlich am günstigsten ist es, wenn diese dem *Kp* des Gemisches möglichst nahe ist, da dann nur geringe Mengen der aus dem unteren Teile der Destillierkolonne aufsteigenden Dämpfe für die Erwärmung des Gemisches bis zum *Kp* verbraucht werden und fast die gesamte zugeführte Energie an der weiteren Trennarbeit in der Rektifizierkolonne teilnehmen kann.

Es kommen in der Praxis allerdings häufig Fälle vor, wo Störungen in der Arbeitsweise eintreten, wenn das Gemisch bis an die Siedegrenze erhitzt wird, die sich so auswirken, daß ein höherer Druck in der Apparatur entsteht und der untere Ablauf unrein wird, d. h. noch Bestandteile enthält, die in das Destillat gehen sollten. Der Grund für diese Erscheinung ist in nicht ausreichenden Dampfquerschnitten der Rektifiziersäule zu suchen, die die sich auf dem obersten Boden entwickelnden Dämpfe nicht leicht genug aufnehmen. Andererseits bietet sich, wenn man gezwungen ist, eine Trennung in einer knapp bemessenen Kolonne und mit einem kleinen Rückflußkühler durchzuführen, darin ein Ausweg, daß man das Gemisch kühler zuführt und dadurch die Arbeit der Rektifiziersäule entlastet. Das kühler zufließende Gemisch wirkt dann in der Destillierkolonne dephlegmierend, die in die Rektifiziersäule tretenden Dämpfe sind geringer an Menge, aber konzentrierter in bezug auf die leichter siedende Komponente. Ein gewisser wärmewirtschaftlicher Nachteil muß dabei allerdings in Kauf genommen werden.

Wenn mehrfache Gemische zu trennen sind, so können sie wiederum durch mehrere Blasen geleitet und so in mehrere Fraktionen zerlegt werden, oder es werden mehrere Kolonnen entsprechend miteinander kombiniert. Die Abb. 183 und 184 geben schematisch zwei in der Praxis übliche Anordnungen für ein Gemisch aus 3 Komponenten. Für jede weitere Komponente, soweit vollkommene Löslichkeit zwischen allen Komponenten besteht, wird, wenn sie isoliert werden soll, eine weitere Kolonne oder zum mindesten, wenn es sich um eine gröbere Trennung handelt, ein als Dephlegmator wirkender Apparatteil erforderlich.

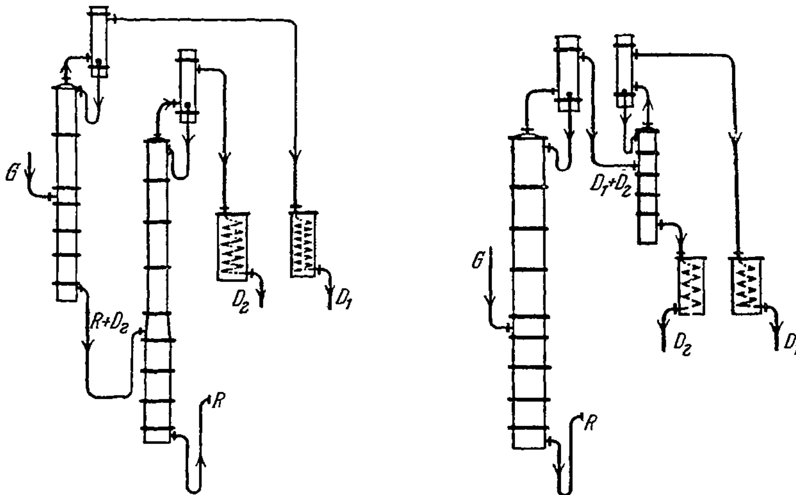


Abb. 183 und 184.
Schema zur Trennung von Gemischen in 3 Bestandteile mittels Kolonnen.
G Gemisch; D_1 niedrig siedende Fraktion; D_2 höher siedende Fraktion; *R* Rückstand.

Treten Komponenten hinzu, die in einzelnen der anderen Komponenten unlöslich sind, so können sie selten direkt in reinem Zustande aus dem Prozesse gewonnen werden, und es kommt für ihre Isolierung keine besondere Kolonne in Frage. Sie werden, wie später an einem Beispiel gezeigt, an bestimmten Stellen der Kolonnen, wo sie sich infolge ihres physikalischen Verhaltens ansammeln, mit anderen Bestandteilen vermischt abgezogen und, wenn möglich, mechanisch, z. B. durch Dekantieren, sonst durch besondere Destillation von ihnen getrennt.

Die großen Vorteile, die ein stetiges Verfahren dadurch bietet, daß die Apparatur ohne Unterbrechung im Betriebe bleiben kann, daß sich während des Arbeitens keine Umstellungen von Hähnen in den Destillatleitungen nötig machen, daß nur reine Fraktionen und keine Zwischenfraktionen gewonnen werden, und daß durch die Möglichkeit, die zu verarbeitenden Gemische entweder durch die in dem Dephlegmator zu entziehende oder in den heißen Abläufen verfügbare Wärme vorwärmen zu können, die günstigsten, wärmewirtschaftlichsten Bedingungen geschaffen sind, haben dazu geführt, daß die stetig arbeitenden Destillationsverfahren immer mehr in der Technik zur Einführung gekommen sind. Allerdings sind die Anschaffungskosten stetiger Anlagen erheblich höher als diejenigen bei füllungsweise arbeitenden Apparaten, und daher kommen sie meist nur für Großbetriebe in Frage. Die Aufstellung stetig arbeitender Anlagen erfordert außerdem auch meist erhebliche Höhen der Türme oder Apparatgebäude und verursacht dadurch eine weitere Steigerung der Einrichtungskosten. Die Konstruktion stetig arbeitender Apparaturen bedingt im besonderen Maße eine genaue Kenntnis des physikalisch-chemischen Verhaltens der Komponenten, und meist sind die stetigen Verfahren erst auf den bei den füllungsweisen Verfahren gesammelten Erfahrungen aufgebaut worden.

3. Destillation bei Atmosphärendruck, Unterdruck und Überdruck. Soweit nicht besondere Gründe gegen ein Arbeiten bei dem normalen Druck der Atmosphäre vorliegen, wird man diese Arbeitsweise wählen, da ihre Durchführung in jedem Falle die wenigsten technischen Komplikationen bedingt. Es können jedoch bestimmte Verhältnisse die Anwendung von Luftleere oder Überdruck zweckmäßig oder nötig erscheinen lassen.

Unterdruckverfahren (Vakuumverfahren) werden aus folgenden Gründen angewendet:

a) Wenn ein zu verarbeitendes Gemisch einen hohen Siedepunkt hat und das verfügbare Heizmittel keine entsprechend höhere Temperatur. Um eine Verdampfung hervorrufen zu können, muß ein bestimmtes Temperaturgefälle zwischen Heizmittel und siedendem Gemisch bestehen. Die erforderliche Höhe des Gefälles richtet sich darnach, ob Gase, Flüssigkeiten oder Dämpfe zur Beheizung dienen, und nach dem Wärmeleitvermögen der Heizfläche. Bewirkt man in der Destillationsapparatur eine erhebliche Erniedrigung des Druckes, unter dem das Gemisch siedet, so kann die Siedetemperatur um $60-100^0$ herabgesetzt werden. Hierdurch wird erreicht, daß selbst verhältnismäßig hoch siedende Gemische und Körper noch destilliert werden können, wenn zur Beheizung Sattdampf von normalen Spannungen zur Verfügung steht. Mit einer brauchbaren Verdampfungsleistung kann man bei Sattdampfbeheizung rechnen, wenn eine Differenz von etwa $15-20^0$ zwischen Heizdampftemperatur und Siedetemperatur vorhanden ist.

b) Wenn die Destillationsgeschwindigkeit bei gleichbleibender Beheizung gesteigert werden soll. Oftmals ist die Verdampfungsleistung einer Anlage beschränkt, und es ist erwünscht, die Leistungen zu vergrößern bzw. die Zeit, die für den Abtrieb einer Füllung gebraucht wird, abzukürzen. Auch in diesem Falle kann ein Unterdruckbetrieb erhebliche Vorteile bringen. Die Leistungssteigerung tritt auch hier durch Vergrößerung des Temperaturgefälles zwischen Heizmittel und siedendem Gemische ein.

c) Wenn Reste flüchtiger Stoffe von festen Bestandteilen, an denen sie intensiv haften, abgetrennt werden sollen. Es können z. B. nur unter Anwendung von Luftleere bei der Essigsäurefabrikation die Reste der Rohsäure vom Gips in den Rührwerksapparaten abgetrieben werden, ebenso Reste von absolutem Alkohol von dem Kalk, der das Wasser aus dem zu entwässernden Äthylalkohol aufgenommen hat.

d) Wenn in einem zu trennenden Gemische Bestandteile enthalten sind, die bei der normalen Siedetemperatur des Gemisches schon Zersetzungen erleiden und daher nur bei einer unter der schädlichen Grenze liegenden Temperatur destilliert werden dürfen.

e) Wenn durch die Erniedrigung des Druckes, unter dem die Destillation erfolgt, eine Veränderung der physikalisch-chemischen Bedingungen zu gunsten des Trennungsvorganges eintritt, z. B. Verschiebung des ausgezeichneten Punktes bei dem Äthylalkohol-Wasser-Gemisch durch Änderung des Verhältnisses der Teildampfdrücke der Komponenten zueinander.

Die technische Durchführung eines Unterdruckverfahrens bedingt gegen den äußeren Luftdruck genügend stabil gebaute Apparaturen und die Berücksichtigung besonderer Erfordernisse wie der folgenden.

Für die Erzeugung eines entsprechenden Vakuums dienen moderne, sehr vollkommene Luftpumpen (s. Pumpen) verschiedener Konstruktionen, die eine Luftleere bis zu einigen Hundertstelmillimetern Quecksilbersäule, für besondere Zwecke eine noch höhere, erreichen lassen. Es empfiehlt sich, die Pumpen nicht zu groß zu wählen, dafür aber in der Apparatur für möglichst vollkommene Dichtigkeit zu sorgen, da, je größer die durch die Apparatur gesaugten Luftmengen sind, umso größer, inbesondere bei flüchtigen Körpern, auch die Verluste an Destillat werden, das in der Luft gelöst bleibt.

Bei leicht flüchtigen Körpern ist es zweckmäßig, hinter die Luftpumpe noch einen Kühler zu schalten, der eine intensive Kühlung der Luft und dadurch ein Ausscheiden der gelösten Bestandteile soweit wie möglich bewirkt. Bei größeren Luftmengen und entsprechenden Mengen an gelösten Bestandteilen kann eine Rückgewinnung der letzteren durch ein geeignetes Absorptionsverfahren (s. Wiedergewinnung von Gasen und Dämpfen) erforderlich werden.

Innerhalb der Apparatur ist für geringsten Widerstand zu sorgen, damit die Luftleere möglichst unvermindert die beabsichtigte Wirkung noch auf den Verdampfungsprozeß ausüben kann. Kolonnen, deren Querschnitte dem erheblich größeren Volumen der Dämpfe angepaßt sein müssen, mit geringsten Flüssigkeitswiderständen und weite, keine Druckverluste hervorrufende Rohrleitungen sind erforderlich.

Die Kühler für Unterdruckverfahren müssen erheblich größere Kühlflächen haben als gewöhnliche, da die Temperaturdifferenz zwischen dem Kühlmittel und den Destillatdämpfen viel geringer ist als bei atmosphärischem Betriebe. In manchen Fällen (bei sehr flüchtigen Körpern) wird eine Kühlung unter Zuhilfenahme von unterkühlter Sole od. dgl. erforderlich, um Verluste zu vermeiden.

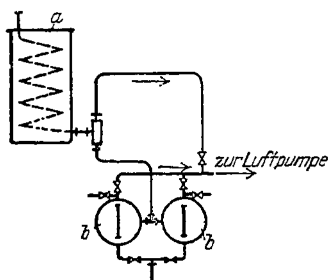


Abb. 185. Doppelvorlage für Vakuumdestillation. *a* Kühler; *b* Vakuumvorlage.

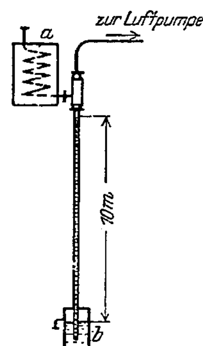


Abb. 186. Barometrische Vorlage für Vakuumdestillation. *a* Kühler; *b* Ablaufgefäß.

Das Ablaufen des Destillates muß beim Arbeiten unter Luftleere mit Hilfe von geeigneten Vorlagen (Rezipienten) oder durch barometrische Ablaufvorrichtungen bewirkt werden. Abb. 185 stellt eine Doppelvorlage dar, die ein Umschalten ermöglicht und hierdurch ein fraktioniertes Auffangen und einen Betrieb ohne Unterbrechung, Abb. 186 eine

barometrische, vollkommen automatisch arbeitende Vorrichtung, die nur den Nachteil hat, daß sie eine Kühleraufstellung von 10 *m* und mehr je nach dem *spez. Gew.* des Destillates und der Luftleere über dem unteren Ablaufspiegel erfordert.

Bei stetig arbeitenden Unterdruckverfahren müssen die Abläufe der Kolonnen (Rückstände) ebenfalls in Vorlagen aufgefangen oder durch barometrische Abflußvorrichtungen ununterbrochen weggeleitet werden.

Überdruckverfahren finden in der Destillationstechnik seltener Verwendung, bzw. hat in den Fällen, in denen erheblicher Überdruck angewendet wird, diese Anordnung nichts mit dem eigentlichen Destillationsvorgange zu tun, sondern mit beabsichtigten Vorgängen rein chemischer Natur. Ein Arbeiten unter hohem Druck kann jedoch durch die hierbei auftretenden Änderungen des physikalischen Verhaltens eines Gemisches auf den Verlauf der Destillation von günstigem Einfluß sein, ein Mittel, das z. B. in dem in Bd. **I**, 733 behandelten v. KEUSSLERschen Verfahren zur Entwässerung von Äthylalkohol angewendet wird. Mit einem Überdruckverfahren können auch wärmewirtschaftliche Vorteile verbunden sein, da die hohe Spannung der Destillatdämpfe und die dadurch bedingte hohe Temperatur in geeigneten Fällen eine stufenweise und daher besonders günstige Ausnutzung der zugeführten Wärmeenergie ermöglichen.

4. Destillation bei indirekter Beheizung und bei direkter Beheizung durch Satt- oder Heißdampf. Bei indirekter Beheizung sind zu verdampfendes Gemisch und Heizmittel durch die die Wärmezufuhr vermittelnden Heizflächen voneinander getrennt; bei direkter Beheizung strömt das Heizmittel in das Destillationsgut direkt ein, vermischt sich mit ihm und verdampft gemeinsam. Die indirekte Beheizung ist in jedem Falle mit dem geringsten Wärmeaufwande verbunden, soweit nicht durch gemeinsame Verdampfung von Destillationsgut und Heizmittel günstigere physikalische Bedingungen für den Trennungsvorgang geschaffen werden, da nur das Destillationsgut erhitzt und verdampft werden muß, während bei direkter Beheizung der Mehraufwand an Wärme für das mitdestillierende Heizmittel hinzukommt. Bei Dampfbeheizung ist ferner zu berücksichtigen, daß bei indirekter Beheizung ein hochwertiges, für die Kesselspeisung verwendbares Kondenswasser gewonnen wird, das bei direkter Beheizung mit den meist unreinen Abflüssen zusammen verlorengeht. Zur indirekten Beheizung wird meist Sattdampf von der für die Erzielung eines genügenden Temperaturgefälles erforderlichen Spannung und Temperatur oder offene Feuerung verwendet. Wo der verfügbare Dampf keine genügende Spannung hat, offene Feuerung jedoch eine zu ungleichmäßige Beheizung ergibt und zu unwillkommenen Zersetzungen im Destillationsgute führen kann, werden Heizbäder, die die Überschreitung einer bestimmten, durch die Badflüssigkeit, z. B. Wasser, Öl, Blei, bedingten Temperatur ausschließen, vorgesehen. Die Erhitzung der Bäder erfolgt durch Feuer- oder Gasbeheizung. Für hoch siedende Gemische kommt indirekte Beheizung durch Feuerung, Gas, sehr hoch gespannten Sattdampf in geschlossenen Rohrsystemen, Heißwasser von etwa 350—380° (Bd. **II**, 237) und elektrische Widerstände in Frage. Feuerung und Gasbeheizung können oftmals wegen Feuergefährlichkeit und der erforderlichen, sehr erheblichen Heizflächen unzweckmäßig sein. Die Verwendung von überhitztem Dampf zur indirekten Beheizung ist nicht zu empfehlen, da der überhitzte Dampf nur geringe Wärmemengen abgeben kann und überdies große Heizflächen erfordert, weil die Wärmeübertragung an die Heizfläche wie bei Gasen verhältnismäßig langsam erfolgt.

Bei stetigen Verfahren wird die indirekte Beheizung auch bisweilen in der Weise durchgeführt, daß das Destillationsgut durch ein feuerbeheiztes Rohrschlangensystem gepumpt und ihm dabei die für die Verdampfung erforderliche Wärme zugeführt wird.

Die direkte Beheizung durch einströmenden Wasserdampf (ein anderes Heizmittel kommt in der Technik selten in Frage) wird wegen der geringeren

Baukosten und wegen der Einfachheit, da nur für eine gute Verteilung im Destillationsgute gesorgt werden muß und Heizkörper mit Armaturen und Kondenswasserableitern sowie deren Reinhaltung von Inkrustationen fortfallen, häufig auch dort angewendet, wo sie nicht die wirtschaftlichste Art der Beheizung ist und auch sonst kein zwingender Grund für ihre Anwendung besteht. Es werden z. B. in der Technik manche vollkommen wasserlöslichen Produkte so destilliert. Hierbei verdünnt der hinzukommende Wasserdampf das Destillationsgut oft erheblich, und die Trennarbeit wird größer. In Fällen, in denen durch das Hinzukommen des Wasserdampfes die Trennung eines Gemisches begünstigt wird, kann der Vorteil der direkten Beheizung größer sein als der wärmewirtschaftliche Nachteil durch die Verdünnung.

Die Destillation wasserunlöslicher Körper mit direkter Beheizung hat in der Technik große Bedeutung erlangt und ist sehr verbreitet. Dies hat seinen Grund in der durch das Hinzukommen des Wasserdampfes bedingten Herabsetzung der Siedetemperatur, da sich die Teildrücke der zu destillierenden Körper und derjenige des Wasserdampfes addieren. Bei mittleren Siedepunkten der zu destillierenden Körper wird erreicht, daß diese schon mit Dampf von 3 *Atm.* und weniger übergehen. Terpentinöl z. B. mit dem Siedepunkt von 160° destilliert mit Wasserdampf zusammen bei einer Temperatur von etwa 95° und ist in dem Destillat zu 50% enthalten. Die Gewinnung vieler ätherischer Öle mit meist höheren Siedepunkten aus Pflanzenmaterial und ihre Reinigung wird ebenfalls durch direkte Wasserdampfdestillation bewirkt. Ebenso kann die Trennung eines Gemisches aus wasserunlöslichen, aber untereinander löslichen Bestandteilen durch Rektifikation in Gegenwart von Wasserdampf durchgeführt werden. Die Trennung wird, wie sich bei Versuchen und in der Praxis gezeigt hat, hierdurch nicht beeinträchtigt; sie erfolgt nur bei niedrigeren Temperaturen und verhältnismäßig großem Wärmeaufwande.

Je höher der *Kp* der mit Wasserdampf destillierten Körper ist, umso geringer wird ihr Anteil am Destillat, umso ungünstiger werden auch die wärmewirtschaftlichen Verhältnisse. So destillieren z. B. bei Atmosphärendruck mit Wasserdampf nur 9,7% des bei 233° siedenden Carvons und nur 1,7% des bei 255° siedenden Eugenols.

Wenn das Destillationsgut höhere Temperaturen ohne Nachteil verträgt, so kann die Wirtschaftlichkeit bei der Wasserdampfdestillation wesentlich durch die Verwendung von überhitztem Dampf an Stelle von Sattdampf verbessert werden. Der höheren Temperatur des Wasserdampfes entsprechend, entwickelt dann auch der destillierende Körper einen höheren Teildruck, und sein Anteil am Destillate wird erheblich größer. Diese Maßnahme findet z. B. Anwendung bei der Destillation von Mineralölen und Fettsäuren. Die Überhitzung kann im Destillationsgute selbst vor sich gehen, wenn dieses außerdem eine entsprechende indirekte Beheizung erhalten kann; sonst wird der Dampf zum Zwecke der Überhitzung durch ein in einen feuerbeheizten Ofen eingebautes Schlangensystem geleitet.

5. Hilfsmaßnahmen. Um ein möglichst vollständiges Bild über die in der Technik gebräuchlichen Verfahren zu geben, müssen auch einige Hilfsmaßnahmen erwähnt werden, die bei der Trennung mancher Gemische Anwendung finden und erforderlich sind, um ein bestimmtes Ziel des Destillationsverfahrens zu erreichen. Zu diesen Hilfsmaßnahmen gehört zunächst die mechanische Trennung nach dem *spez. Gew.* bei gemeinsamem Destillieren von Gemischen aus unlöslichen Bestandteilen durch Absetzenlassen (Dekantieren) oder Ausschleudern. Hierdurch wird z. B. die Trennung höherer Alkohole (Fuselöle) im Verlauf eines stetigen Rektifikationsprozesses zur Gewinnung von reinem Äthylalkohol bewirkt. Die höheren Alkohole scheiden sich an der Oberfläche des aus der Kolonne abgeleiteten Gemisches von höheren Alkoholen, Äthylalkohol und Wasser ab und werden von dort aus der

Apparatur entnommen, während Äthylalkohol und Wasser mit nur geringen, gelösten Mengen von Fuselölen in die Kolonne zurückkehren. Sehr häufig ist diese Hilfsmaßnahme bei der Gewinnung ätherischer Öle und bei der Trennung höher siedender Kohlenwasserstoffe, die direkt destilliert werden.

Weiter gehört zu den Hilfsmitteln die Verwendung von Rührwerken in den Destillationsblasen. Die erzeugte Bewegung dient dazu, unerwünschte Zersetzungen durch lokale Überhitzung des Destillationsgutes zu vermeiden oder die Wärmeübertragung zu begünstigen.

Besonders wichtig sind die rein chemischen Hilfsmaßnahmen. Die hier vorliegenden Möglichkeiten sind zu speziell, um im einzelnen berücksichtigt werden zu können. Als Beispiel sei auf die Zuführung von Alkalien in die Kolonnen bei der Reinigung von Rohspiritus hingewiesen. Da Äthylacetat einen *Kp* von 77,12° hat, so kann seine Abtrennung vom Äthylalkohol vom *Kp* 78,15° insbesondere, wenn dieser hoch *konz.* ist, nicht leicht erfolgen. Man zerstört daher zweckmäßig den Ester mit Alkalien und beseitigt auf diese Weise die Schwierigkeiten, die der Isolierung des Äthylalkohols entgegenstehen. Hierher gehört ferner das Destillieren über Kaliumpermanganat und anderes mehr. Die chemischen Hilfsmaßnahmen haben früher noch ausgedehntere Anwendung gefunden, als die Destillationsverfahren und -Apparaturen noch keine so wirkungsvolle Trennungen gestatteten wie die heute zur Verfügung stehenden.

Die Mannigfaltigkeit der in der Technik gestellten Aufgaben hat zu einer außerordentlichen Differenzierung der zur Anwendung gelangenden Verfahren und apparativen Hilfsmittel und zu den verschiedenartigsten Kombinationen in bezug auf die geschilderten Möglichkeiten geführt. Einige Beispiele davon sollen noch später behandelt werden.

C. Die Bauelemente der Destillier- und Rektifizieranlagen.

Ein Überblick über die verfügbaren Bauelemente und ihre zweckmäßigen Formen sei im folgenden zusammengestellt:

1. Destillierblasen. Am häufigsten findet sich die stehende, zylindrische Form, Abb. 187 *a*, von Blasen mit gewölbtem oder konischem, aufgeschraubtem Deckel und flachem oder gewölbtem Boden. Derartige Blasen werden bis zu 100 m^3 Inhalt gebaut. Vorteilhaft sind bei dieser Form die geringen zu isolierenden Außenflächen und die günstigen statischen Bedingungen. Die Blasen sind mit Mannlöchern, Flüssigkeitsständen, Heizvorrichtungen, Sicherheitsventilen, Druckanzeigern und Thermometern, außer den Füll- und Entleerungsvorrichtungen, versehen.

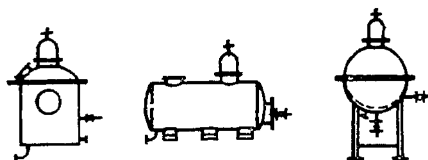


Abb. 187 *a*–*c*. Destillierblase.

Die liegende, zylindrische Form, Abb. 187 *b*, hat den Vorzug, daß an Höhe gespart wird und daß eine größere Oberfläche der siedenden Flüssigkeit vorhanden ist, ferner, daß die Flüssigkeitshöhe über dem Heizsystem geringer ist, wodurch eine höhere Leistung der eingebauten Heizfläche erreicht wird. Außerdem läßt sich bei dieser Form das Heizsystem leicht ausziehbar gestalten.

Kugelförmige Blasen nach Abb. 187 *c* haben die günstigste Form, wenn starke Druckbeanspruchungen, insbesondere bei Vakuumbetrieb, vorliegen und wenn die Beheizung nicht durch Schlangen, sondern durch einen Doppelboden erfolgen soll, in den der Heizdampf geleitet wird. Im übrigen kommen noch pfannen- und kofferförmige Blasen, insbesondere bei stetigen Arbeitsverfahren, vor, die gewöhnlich mit Einbauten für die Zirkulation der Füllung ausgerüstet sind.

2. Kolonnen. Nach dem früher Gesagten müssen an eine Kolonne in erster Linie die Forderungen gestellt werden, daß in ihr eine möglichst vollkommene

Mischung zwischen Rücklauf und aufsteigenden Dämpfen erfolgt, und ferner, daß ein möglichst geringer Flüssigkeitswiderstand in ihr zu überwinden ist. Die Erfüllung dieser Forderungen ist abhängig von der Art der Beanspruchung der Kolonne und von ihrer Konstruktion. Die Beanspruchung soll normalerweise derart sein, daß die Geschwindigkeit der Dämpfe, bezogen auf den freien Kolonnenquerschnitt ohne Einbauten oder Füllungen, etwa 0,3–0,5 *m* in 1″ beträgt. Beim Arbeiten unter Luftleere sind größere Geschwindigkeiten zulässig. Zu niedrige wie zu hohe Geschwindigkeiten bewirken eine mangelhafte Trennung. Im ersten Fall tritt eine mangelhafte Durchmischung zwischen Dämpfen und Flüssigkeiten auf, im zweiten Falle werden von den Dämpfen Flüssigkeitsteile in die nächsthöheren Teile der Kolonne hinaufgeschleudert und dadurch schädliche Mischungen des Rücklaufes verursacht. Je nach der Konstruktion der Kolonne treten bei höheren Geschwindigkeiten früher oder später Stauungserscheinungen auf, d. h. die aufsteigenden Dämpfe lassen den Rücklauf nicht gleichmäßig und ungehindert in der Kolonne herabfließen. Hierdurch wird die Trennarbeit einer Kolonne sehr verschlechtert, und es kann dahin kommen, daß die Kolonne trotz hohen Druckes kein Destillat mehr liefert.

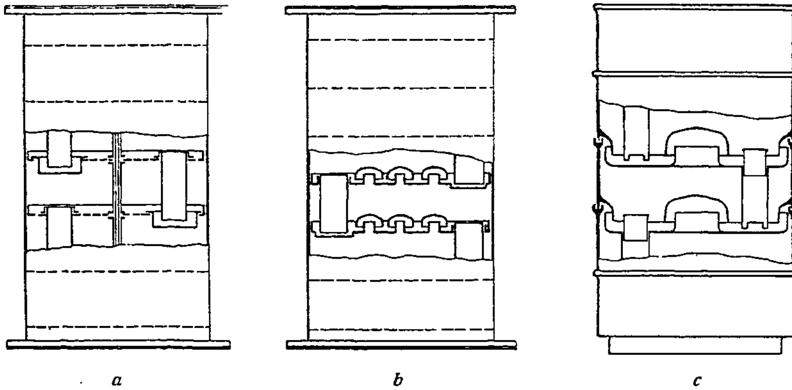


Abb. 188. Rektifikationskolonnen.
a Bödenkolonne mit Siebeinbauten; *b* Bödenkolonne mit Dampfverteilungsglocken; *c* Ringkochkolonne mit Glockenhaube.

In bezug auf die Konstruktionen sind im wesentlichen zwei Arten, nämlich Böden- und Berieselungskolonnen, zu unterscheiden.

Bödenkolonnen enthalten entweder Siebeinbauten, wie in Abb. 188*a* dargestellt, bei denen die Dämpfe, durch etwa 2–3 *mm* weite Löcher fein verteilt, durch die über dem Boden bis zur Höhe des oberen Randes des Überlaufrohres stehende Flüssigkeit dringen, oder Böden mit ein oder besser möglichst vielen Dampfverteilungshauben, zweckmäßig mit gezahnten Rändern, nach Abb. 188*b*, durch die die Dämpfe in die Flüssigkeit strömen. Eine bewährte Abart der letzteren mit großem Dampfquerschnitt stellt auch die Ringkochkolonne, Abb. 188*c* dar, bei der die Aufkochung außer von den mittleren Kapseln auch von der ganzen Peripherie her erfolgt.

Die Siebböden zeichnen sich durch eine sehr gute Dampfverteilung und daher sehr vollkommene Trennwirkung aus. Sie haben aber den Nachteil, daß beim Nachlassen der Dampfgeschwindigkeit unter ein gewisses Maß die Flüssigkeit nicht mehr auf den Böden gehalten wird, sondern durch die Sieblöcher herabfließt. Auch bei nicht völlig waagrechtem Einbau der Böden oder nicht vollkommen senkrechter Aufstellung der Kolonne erfolgt ein ungleichmäßiges Durchströmen der Dämpfe durch die verschieden hohe Flüssigkeitsschicht. Außerdem sind Siebkolonnen nicht geeignet für Flüssigkeiten, bei denen sich die Sieblöcher leicht zusetzen können.

Aus den aufgeführten Gründen wird häufig den Glockenböden der Vorzug gegeben, obwohl größere Dimensionen erforderlich werden und die Anschaffungskosten erheblich höher sind. Die Glockenkolonne zeichnet sich durch die größte Stabilität und gleichzeitig Elastizität bei wechselnden Betriebsverhältnissen und bei sehr verschieden hoher Belastung aus.

Obwohl die Konstruktionen der Sieb- und Glockenböden in neuerer Zeit so verbessert worden sind, daß der Flüssigkeitswiderstand bei einer Kolonne mit 42—45 Böden einwandfrei durch einen Betriebsdruck von etwa 90—120 *cm* Wassersäule am Fuße der Kolonne überwunden wird, so besteht besonders bei hoch siedenden Gemischen und bei Anwendung von Unterdruckbetrieb das Bedürfnis, die Widerstände in den Kolonnen noch weiter herabzusetzen. In diesem Falle ist die Verwendung von Berieselungskolonnen zweckmäßig, oft sogar notwendig. Diese können entweder Einbauten erhalten, wie sie bei dem Dephlegmationsaufsatz, Abb. 180, dargestellt sind, oder Füllungen von Kugeln, Ringen od. dgl. Derartige Kolonnen arbeiten bei einem Drucke von etwa 30—80 *cm* Wassersäule. Die Trennwirkung kommt bei einem günstigen Verhältnisse von Dampf- und Rücklaufmengen zu dem Querschnitte der Kolonne und genügender Höhe derjenigen von Bödenkolonnen gleich. Wärmewirtschaftliche Vorteile gegenüber modernen Bödenkolonnen sind nicht festzustellen. Ein Nachteil der Berieselungskolonne ist der, daß der Rücklauf immer mit gleicher Geschwindigkeit die Kolonne durchläuft und man es nicht in der Hand hat, ihn dazu zu zwingen, längere Zeit in derselben zu verweilen, wie dies bei den Bödenkolonnen der Fall ist. Hierdurch kann in manchen Fällen ein ungünstiger Wärmeverbrauch bedingt sein. Im übrigen ist bei manchen Berieselungskolonnen auch ein verhältnismäßig leicht auftretendes Stauen zu verzeichnen, das darauf zurückzuführen ist, daß den aufsteigenden Dämpfen und dem herabfließenden Rücklauf nur gemeinsame Wege zur Verfügung stehen, auf denen sie aneinander vorbeistreichen müssen. Bei höherer Geschwindigkeit können daher die Dämpfe dem Rücklauf leichter den Weg versperren, als wenn der Rücklauf, wie bei den Bödenkolonnen, seinen eigenen Weg durch die Fallrohre nehmen kann. Es bestehen noch — meist in Patentschriften — viele Abarten dieser Hauptformen von Kolonnen, bei denen jedoch keine wesentlich neuen Grundsätze zur Geltung kommen.

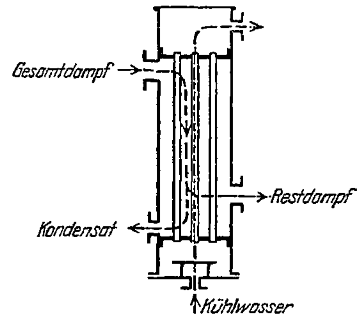


Abb. 189. Kondensator.

Die Annahme, daß sich in Destillationskolonnen Dämpfe entsprechend dem sich beim Destillationsvorgang ändernden *spez. Gew.* trennen und auch entsprechend geführt werden können, muß mit Rücksicht auf die auftretenden Geschwindigkeiten als nicht zutreffend betrachtet werden.

3. Rückflußkühler. Für die Erzeugung des in den Kolonnen benötigten Rücklaufes finden nach verschiedenem Prinzip arbeitende Kühlvorrichtungen Verwendung:

a) Entweder haben Dämpfe und Niederschlag gleiche Richtung, wie es bei der in Abb. 189 dargestellten Konstruktion der Fall ist, und man sollte dann für den Rückflußapparat nur die Bezeichnung Kondensator verwenden, da er nur einer Verdichtung der Dämpfe dient und keine eigentliche Trennwirkung ausübt, oder

b) Dämpfe und Niederschlag werden, wie es bei den in den Abb. 190 und 191 auf S. 616 veranschaulichten Apparaten bezweckt ist, im Gegenstrom geführt, so daß das Dephlegmationsprinzip zur Anwendung gelangt und das Kondensat durch die nachfolgenden Dämpfe immer erneut wiederverdampft wird. Nur dieser letzten Konstruktion kommt die Bezeichnung Dephlegmator zu. Ihre Arbeitsweise unterstützt,

wie schon früher erörtert, die Rektifikation am wirkungsvollsten. Es sollte daher nach Möglichkeit nur dieses Prinzip verwendet werden.

Kondensatoren sind billiger in der Anschaffung als Dephlegmatoren, weil bei ersteren das Kühlwasser entsprechend seiner Erwärmung den natürlichen Weg von unten nach oben nehmen kann, während bei letzteren, wenn eine möglichst gute Wirkung erreicht werden soll, das Kühlwasser einen seiner natürlichen Richtung entgegengesetzten Weg zu nehmen gezwungen werden muß und hierzu Berieselungsvorrichtungen oder Zirkulationskammern angebracht werden müssen. Dephlegmatoren erhalten auch bisweilen noch Einbauten, um den Weg von Dämpfen und Rücklauf zu verlängern.

Wenn die Rücklaufkühler nicht direkt auf die Kolonnen aufgebaut, sondern nebenstehend angeordnet werden, eine Maßnahme, die den Vorteil hat, daß die Rücklaufkühler leichter auf Dichtigkeit geprüft werden können, müssen die Anschlüsse

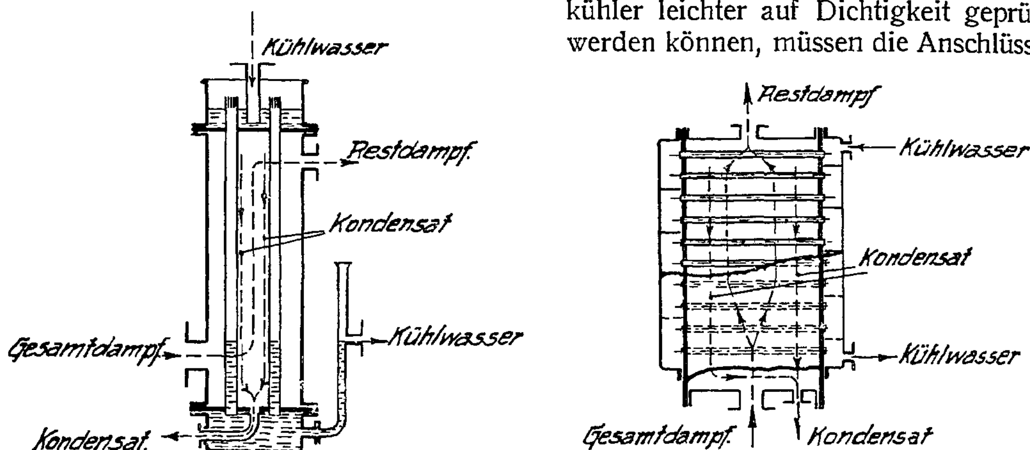


Abb. 190 und 191. Dephlegmatoren.

für Dämpfe und Rücklauf reichlich gewählt und für ein genügendes Gefälle zur Kolonne gesorgt werden, damit ein ungehindertes und gleichmäßiges Abfließen des Rücklaufes nach der Kolonne gesichert ist. Zweckmäßig wird in die Ableitung des erwärmten Kühlwassers ein Thermometer eingebaut, das eine Kontrolle über die Wärmeentziehung im Rückflußkühler ermöglicht und manche Störungen in der Apparatur, z. B. Stauungen, frühzeitig erkennen läßt, abgesehen davon, daß es der Bedienung die richtige Einstellung der Kühlung wesentlich erleichtert.

Die bei einer bestimmten Apparatur und Arbeitsweise ermittelten günstigsten Kühlwassertemperaturen können nicht unmittelbar auf andere Fälle übertragen werden, da es nicht auf die Temperatur an sich, sondern auf die abgeführten Wärmemengen ankommt. Bei gleichen abgeführten Wärmemengen kann die Erwärmung des Kühlwassers sehr hoch sein, wenn wenig Kühlwasser bei großen Kühlflächen oder günstiger Anordnung derselben verwendet wird, dagegen niedrig, wenn viel Kühlwasser bei kleinen Kühlflächen verwendet werden muß. In vielen Fällen wird das zu verarbeitende Gemisch mit als Kühlmittel für die Rücklaufkühler verwendet.

Die Kühlflächen haben am besten ein durch Berechnung oder Erfahrung zu ermittelndes, günstigstes Ausmaß, da zu kleine Kühlflächen einen zu großen Wasserverbrauch bedingen, dagegen zu große sehr empfindlich auf kleinere Schwankungen in der Kühlwasserzufuhr reagieren und zu Störungen Anlaß geben.

4. Heizflächen und Heizkörper. Bei indirekter Beheizung können Außenbeheizung, Innenbeheizung und getrennte Beheizung unterschieden werden.

Bei Außenbeheizung wird dem Destillationsgute die erforderliche Wärme durch die Wandungen der Blase zugeführt, indem z. B. Feuergase sie bestreichen, Bäder an sie ihre Wärme abgeben, Dämpfe, die in Doppelböden oder Um-

mantelungen geleitet werden, sich an ihnen kondensieren, oder indem durch in die Wandung eingegossene Kanäle geeignete Heizmittel geleitet werden (Abb. 192 und 193). Die Leistung der Außenbeheizung ist beschränkt durch die Größe der in den Wandungen sich bietenden Heizfläche. Bei einem Heizmittel von höherer Spannung verbietet sich auch oft aus Gründen der konstruktiven Sicherheit die Außenbeheizung größerer Gefäße.

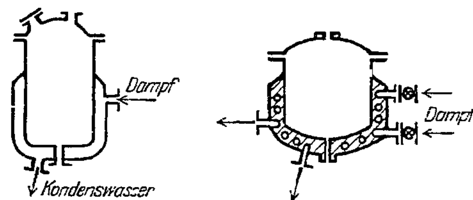


Abb. 192 und 193. Blasen mit Außenheizung.

Die Innenbeheizung von Destillationsblasen wird in der Regel mit Hilfe von eingebauten Schlangen verschiedener Form, zylindrischen, spiralförmigen oder konisch gewundenen, sowie langgestreckt-horizontal angeordneten bewirkt. Hierdurch lassen sich größere Heizflächen schaffen, ohne daß die Wandungen so erhebliche Stärke aufweisen müssen wie bei der Außenbeheizung.

Auch bei stetigen Verfahren werden in die Kolonnen zur indirekten Beheizung bisweilen Heizschlangen eingebaut. Wenn es jedoch Schwierigkeiten bereitet, genügende Heizflächen in dem beschränkten Raume der Kolonnen unterzubringen, werden Röhrenheizkörper mit großen Flächen, wie in den Abb. 194*a* und 194*b* schematisch dargestellt, eingebaut. Mit Rücksicht auf eine möglichst leichte Reinigung der Heizflächen und einen hohen Heizeffekt empfiehlt es sich oft auch, getrennte Heizkörper aufzustellen (Abb. 194*c*), bei denen das Destillationsgut durch die Rohre in schneller Bewegung zirkuliert und das Rohrsystem zwecks Reinigung leicht freigelegt werden kann.

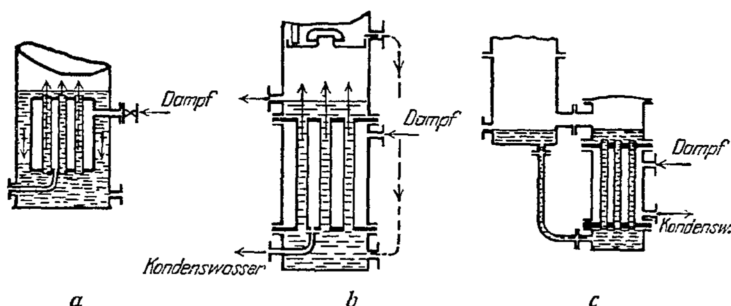


Abb. 194. Kolonnen mit Heizelementen.

Die Anordnung der Heizfläche hat so zu erfolgen, daß die über ihr befindliche Flüssigkeitshöhe möglichst gering ist, da große Höhen die Leistung der Heizfläche wesentlich vermindern. Bei füllungsweise arbeitenden Apparaten ist man indessen meist gezwungen, die Heizschlangen so tief wie möglich anzubringen, damit der Blaseninhalt bis auf einen geringen Rückstand verdampft werden kann. Wichtig ist, daß für eine gute Ableitung des sich bildenden Kondenswassers gesorgt wird, und daß die Heizflächen auch frei von Gasansammlungen bleiben, die die Ausnutzung der vorhandenen Flächen sehr beeinträchtigen können. Zu vermeiden sind lange und enge Rohre bei Heizschlangen, da die Spannung der Heizdämpfe dann gegen das Ende sehr nachläßt und damit auch die Heizwirkung. Es ist bei größeren Heizflächen zweckmäßig, mehrere Schlangen mit getrennten Ein- und Ausgängen vorzusehen.

5. Destillatkühler. Die Destillatkühler werden meist in stehender, selten in liegender Anordnung gebaut. Sie haben die Aufgabe, die Destillatdämpfe niederzuschlagen und auf eine geeignete Temperatur herabzukühlen. Bisweilen wird der Vorgang getrennt und in einem Kühler nur die Verdichtung der Dämpfe, in einem anderen die Abkühlung der Flüssigkeit vorgenommen, weil einzelne Konstruktionen zwar eine wirkungsvolle Kondensation bewirken, aber für die Flüssigkeitskühlung ungünstig sind. Dies kann z. B. bei den sehr häufig gebauten Schlangenkühlern der Fall sein, wenn die Schlange aus weitem Rohr gefertigt ist. Solange Dämpfe

verdichtet werden, wird die ganze Kühlfläche gut ausgenutzt, fließt aber nur Kondensat weiter, so kommt für die Wirkung nur der kleine Teil des Rohrquerschnittes in Frage, der von dem Destillat bedeckt wird (Abb. 195). Oft wird daher die Kühlschlange nach und nach verjüngt. Dies ist jedoch nicht möglich, wenn mit dem Destillat Gas- oder Luftmengen durch den Kühler gehen müssen. Es empfiehlt sich dann, falls die Abkühlung ungenügend ist, nach erfolgter Entlüftung das Destillat noch durch einen besonderen Kühler oder durch eine zweite eingebaute Kühlschlange zu leiten, die man durch ein Staurohr vollstehen läßt, wie in Abb. 196 gezeigt.

Bei vertikalen Röhrenkühlern wird die Kühlfläche besser ausgenutzt, jedoch bleibt dort wieder das verflüssigte Destillat bei dem Herabrieseln nur kurze Zeit mit den Kühlflächen in Berührung, wenn es nicht angestaut werden kann. Zweckmäßige Formen von Röhrenkühlern sind in der Abb. 197 wiedergegeben. Die erste Art, Abb. 197, ist vorteilhaft, wenn das Destillat rein ist, das Kühlwasser aber zu Ablagerungen an den Rohrwandungen neigt und daher eine häufige Reinigung auf der Wasserseite nötig wird. Die zweite Art, Abb. 197, ist vorzuziehen, wenn

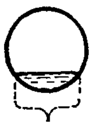


Abb. 195. Schnitt durch Kühlschlange mit Kondensat.

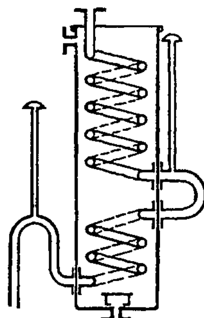


Abb. 196. Kühler mit Kühlschlange und Staurohr.

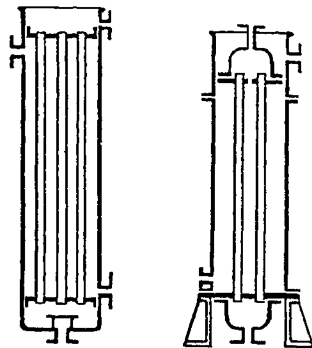


Abb. 197. Röhrenkühler.

das Destillat Ansätze bilden kann, die von Zeit zu Zeit entfernt werden müssen. Hierbei kann der Kühlmantel so unterteilt werden, daß auch eine Reinigung von der Wasserseite bei Betriebsunterbrechungen erfolgen kann.

Als Kühlmittel dient meist Wasser von möglichst niedriger Temperatur; bei sehr leicht flüchtigen Stoffen, wie Äther u. dgl., auch gekühlte Sole. Bei hoch siedenden Stoffen, die leicht erstarren, müssen die verwendeten Kühler so eingerichtet sein, daß die Temperatur des Kühlmittels oberhalb des Erstarrungspunktes gehalten werden kann. Für das Niederschlagen hoch siedender Dämpfe kann oft auch Luftkühlung verwendet werden. Größere Kühlflächen sind stets vorteilhaft, da hierdurch der Kühlmittelverbrauch vermindert und die Temperatur des ablaufenden Kühlmittels erhöht wird. Die Kühlwirkung wird gesteigert mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit von Destillat und Kühlmittel. Zu berücksichtigen ist, daß die Kühlwirkung wesentlich vom Material der Kühlflächen abhängt und z. B. für eiserne Kühlflächen eine um 50% geringere Wärmeleitfähigkeit anzusetzen ist als bei kupfernen. Von Einfluß auf die Wirkung eines Kühlers ist auch die Eigenart des kühlenden Destillates. Ölige Destillate, die die Kühlfäche mit einer isolierenden Schicht überziehen, erfordern z. B. etwa doppelt so große Kühlflächen wie andere Stoffe.

6. Ablaufvorrichtungen. Für die Kontrolle des Destillates werden als einfachste Vorrichtung halbkugelige Körper mit aufgeschraubtem Schauglas verwendet, durch die der Verlauf der Destillation verfolgt werden kann. Wenn es auf eine genauere Überwachung der Mengen und der Beschaffenheit des Destillates ankommt,

so sind Ausläufe von der Konstruktion des in Abb. 198 dargestellten oder ähnliche gebräuchlich. Das Destillat steigt in einem zentralen Rohre empor, in dessen obere Erweiterung ein Meßzylinder mit Skala aus Glas eingesetzt ist, und fließt durch eine seitliche, genau kalibrierte Öffnung in die halbkugelförmige, durch eine hohe Glasglocke abgeschlossene Auffangschale und von dort zu den Sammelgefäßen. Eine in dem Meßzylinder schwimmende Aräometerspindel zeigt das *spez. Gew.* bzw. die daraus zu schließende Beschaffenheit des Destillates, während die Stauhöhe der Flüssigkeit an der Skala des Meßzylinders die stündlich ausfließenden Mengen angibt. Für die Rückstandabläufe bei stetigen Destillationsverfahren müssen, da in der Regel am Fuße der Destillierkolonnen ein gewisser Überdruck herrscht, besondere Vorrichtungen geschaffen werden, wenn man ein selbsttätiges Ablaufen ohne Hahnregulierung erreichen will. Es kommen hierfür Schwimmerbehälter, Abb. 199, die nach dem Prinzip der Kondenswasserableiter arbeiten, in Frage oder Widerstandsschleifen (Siphons), Abb. 200, welche eine reichlich hohe Flüssigkeitssäule im Ablaufrohre enthalten müssen, um dem im Apparate herrschenden Druck das Gleichgewicht halten zu können.

7. Kontrollinstrumente. Je reichlicher eine Apparatur mit Kontrollinstrumenten versehen ist, umso sicherer läßt sich der Betrieb überwachen, umso schneller sich der Grund einer Betriebsstörung finden. Es soll daher nicht an Druckanzeigern und Thermometern an allen wichtigen Stellen der Apparaturen gespart werden. Bei hohen Apparaturen sind zweckmäßig Fernthermometer anzubringen, die eine Überwachung entfernter Meßstellen vom Bedienungsstande aus ermöglichen. Bei Apparaten, die auch nachts im Betriebe bleiben, kann eine Kontrolle über eine gewissenhafte Führung durch an geeigneter Stelle angebrachte Registrierthermometer erfolgen.

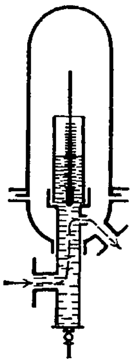


Abb. 198. Ablaufvorrichtung mit Meßeinrichtung.

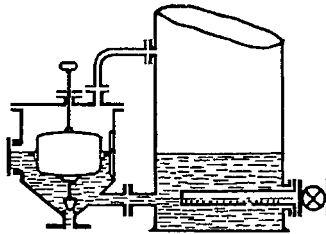


Abb. 199. Ablaufvorrichtung mit Schwimmer.

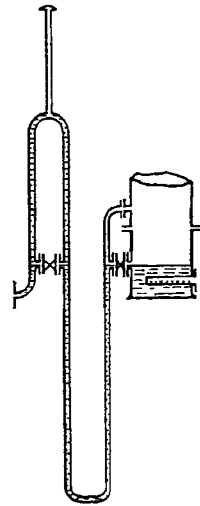


Abb. 200. Ablaufvorrichtung mit Siphon.

Wenn irgend angängig, sollte eine Überwachung der Speisung der Apparatur durch zuverlässige Durchflußanzeiger (s. Flüssigkeitskontrollapparate) ermöglicht werden. Über den Ablauf von den Apparaten und seine Zusammensetzung müssen von Zeit zu Zeit im Laboratorium Kontrollversuche gemacht werden. Der Bedienung geben Thermometeranzeigen und die in manchen Fällen angebrachten kleinen Kontrollkühler, in denen ein Teil der in dem untersten Teile der Kolonnen aufsteigenden Dämpfe verflüssigt und geprüft werden kann, einen Anhalt, ob die erforderliche Trennung vollständig erfolgt ist.

8. Reguliervorrichtungen. Je gleichmäßiger ein Destillationsverfahren arbeitet, umso besser ist unter sonst gleichen Bedingungen die erzielte Trennwirkung. Es ist daher wichtig, daß durch geeignete Reguliervorrichtungen für einen möglichst gleichmäßigen Gang der Apparate gesorgt wird. Für die Speisung sowie für die Kühlwasserzufuhr sind Hähne oder Ventile mit möglichst großen Skalen anzubringen, die ein feines Einstellen der Durchflußmengen gestatten. Eine besonders geeignete Hahnkonstruktion mit Querschlitz im Küken, durch den eine allmählichere

Querschnittsänderung möglich ist als bei gewöhnlichen Hähnen mit Längsschlitz, stellt Abb. 201 dar.

Um bei gleicher Hahn- oder Ventilstellung gleiche Durchflußmengen zu erhalten, muß jedoch auch für eine gleichbleibende Druckhöhe in der Zuflußleitung gesorgt werden. Dies geschieht entweder durch an dem Speisereservoir angebrachte Überläufe oder durch in die Zuflußleitung eingeschaltete Schwimmerbehälter nach Abb. 202.

Besonders wichtig ist eine zuverlässige Regulierung der Heizdampfzufuhr, damit der Druck in den Kolonnen ganz gleichmäßig erhalten wird. Für diesen Zweck werden Schwimmerregulatoren oder Membranregulatoren nach Abb. 203 verwendet. Erstere sind im Beitrag Äthylalkohol, Bd. I, 729, Abb. 233 unter R dargestellt. Wenn der Druck im Leitungsnetz groben Schwankungen unterworfen ist, so reicht die Wirkung dieser Regulatoren nicht aus, da bei ihnen der Reguliervorgang immer nur vorübergehende Querschnittsänderungen im Regulierventile hervorruft. Vorteilhafter werden in solchen Fällen automatische Druckregulatoren verwendet, wie sie in den ARCA-Reglern oder in den REINICKE-Reglern neuerdings verfügbar sind (s. Druckregulatoren). Das Wesentliche bei diesen Konstruktionen ist, daß

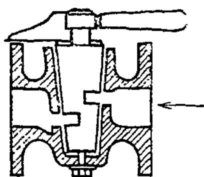


Abb. 201. Hahn mit Querschlitz im Küken.

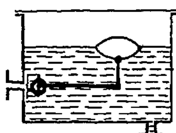


Abb. 202. Schwimmer.

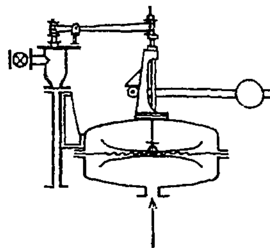


Abb. 203. Membranregulator für Heizdampf.

beim Überschreiten eines Druckes durch eine Relaisvorrichtung oder eine Motorenbetätigung eine Querschnittsänderung in der Dampfzuleitung bewirkt wird, die sich erst wieder in umgekehrter Richtung ändert, wenn der eingestellte Normaldruck in der Apparatur unterschritten wird, aber nicht, solange der Druck auf oder oberhalb der Normalgrenze bleibt.

Auch für die Kühlwasserzufuhr zu den Rückflußkühlern können derartige automatische Regulatoren verwendet werden. Bei Drucksteigerungen in den Kondensatoren und Dephlegmatoren, die vorübergehend durch ungenügende Kühlwirkung hervorgerufen werden, kann durch den Regulator dann eine größere Menge Kühlwasser automatisch zugeleitet werden, und ebenso kann eine Veränderung der Kühlwasserzufuhr im umgekehrten Falle veranlaßt werden.

Gegen die Möglichkeit, daß plötzlich durch zu starke Kondensation oder andere Ursachen in Apparaten ein unerwünschter Unterdruck auftritt, schützt man sie durch Lufteinlaßventile, die sich bei eintretender Luftleere selbsttätig öffnen.

D. Baustoffe.

In bezug auf die Wahl der Baustoffe kann hier nur auf leitende Gesichtspunkte hingewiesen werden, da jede Frage stets eine besondere Lösung verlangt.

Als Baustoffe für Destillierapparate bzw. Teile derselben kommen in Frage: Schmiedeeisen, Schmiedeeisen homogen verbleit, Schmiedeeisen mit Blei ausgekleidet, Schmiedeeisen verzinnt, Schmiedeeisen emailliert, Schmiedeeisen mit Auskleidung aus Steinzeug, Stahllegierungen, z. B. Krupp V2A, V4A, V6A, Gußeisen, Gußeisen emailliert, Gußeisen verzinnt, Gußeisen verbleit, Kupfer, Kupfer verzinnt, Kupfer versilbert, Messing, Bronze, reines Zinn, Silber, Blei und Hartblei, Aluminium, Steinzeug, Porzellan. Bei der Wahl sind die mechanische und chemische Widerstandsfähigkeit und der Preis ausschlaggebend. In bezug auf die mechanische Festigkeit

ist darauf Rücksicht zu nehmen, daß einige Materialien, wie Kupfer und Aluminium, bei höheren Temperaturen geringere Festigkeit aufweisen und daß Korrosionserscheinungen die Festigkeit beeinträchtigen können. Bei gleichzeitiger Verwendung verschiedener Materialien müssen die verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten berücksichtigt werden. Oft kommt es wesentlich auf die Wärmeleitfähigkeit des Materials an, z. B. bei Heiz- und Kühlflächen. Hinsichtlich der chemischen Widerstandsfähigkeit ist zu beachten, daß die Einwirkung bei höheren Temperaturen stattfindet, ferner, daß die Substanzen in geringer oder hoher Konzentration auftreten können. Oft werden Anlagen zweckmäßig aus verschiedenen Baustoffen hergestellt, da sich an verschiedenen Stellen verschieden einwirkende Substanzen anreichern.

E. Anwendungsformen in der Technik.

Aus der Fülle der Verfahren und Apparaturen, die bei der Lösung der sehr verschieden gestellten Aufgaben Anwendung finden, mögen noch einige konkrete Beispiele angeführt werden, die einen Überblick über den derzeitigen Stand der Destillationstechnik geben:

1. Destillierblase für die Gewinnung ätherischer Öle. Die in der Abb. 204 veranschaulichte Form einer einfachen Destillierblase dient in großen Abmessungen der Dampfdestillation von Pflanzenteilen zur Gewinnung von ätherischen Ölen.

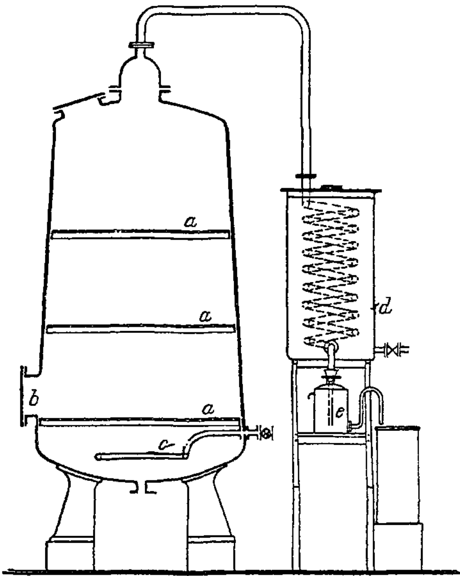


Abb. 204.
Destillierblase zur Gewinnung ätherischer Öle.

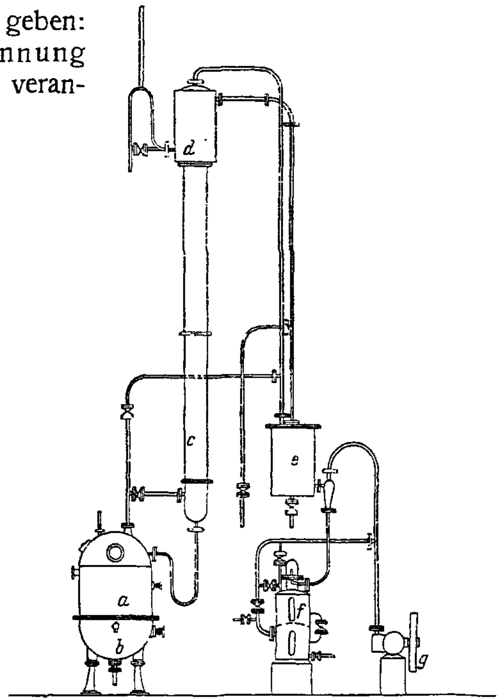


Abb. 205. Vakuum-Destillations- und -Rektifizier-Apparat. (Von F. PAMPE, Halle a. d. S.)

Das Pflanzenmaterial ruht auf den eingelegten Siebböden *a* und kann nach Beendigung der Destillation durch das Mannloch *b* entfernt werden. Der Dampf, der durch eine gelochte Schlange *c* unterhalb der Siebböden gut verteilt durch die Füllung strömt, bringt die zum Teil sehr schwer flüchtigen Öle zur Verdampfung. Das Destillatgemisch wird im Kühler *d* niedergeschlagen und in der Florentiner Flasche *e* nach dem *spez. Gew.* getrennt.

2. Vakuum-Destillier- und -Rektifizierapparat für füllungsweisen Betrieb. Zur Trennung höhersiedender Gemische, wie sie z. B. bei der Reindarstellung von ätherischen Ölen in Frage kommt, werden Anlagen für Unterdruckbetrieb, wie in Abb. 205 dargestellt, verwendet.

Die Form der Blase *a* trägt der Beanspruchung durch den äußeren Druck Rechnung. Die Beheizung geschieht indirekt durch den Doppelboden *b* und, falls zweckmäßig, auch durch direkt eingeblasenen Dampf. Die Kolonne *c* enthält zweckmäßig konstruierte Böden oder eine geeignete Füllung und oberhalb einen Rückflußkühler *d*, dessen Kühlung so eingerichtet ist, daß die Kühlfläche bis

auf ein geringstes Maß verkleinert werden kann. Der Vakuumkühler *e* ist mit Doppelschlange ausgerüstet. Das Kühlwasser des Kühlers kann zur besseren Ausnutzung zum Rückflußkühler *d* weitergeführt oder, soweit dort nicht erforderlich, abgeleitet werden. Das Destillat wird in der Doppelvorlage *f*, die mit der Luftpumpe in Verbindung steht, aufgefangen. Wenn der Blaseninhalt nur noch aus einer reinen Komponente mit festen Verunreinigungen besteht, kann die Kolonne ausgeschaltet und direkt über den Kühler gearbeitet werden.

3. Fettsäure-Destillieranlage. Als Beispiel einer Vakuum-Destillation bei indirekter Feuerbeheizung unter gleichzeitiger Verwendung von direktem Heißdampf sowie einer fraktionierten Kondensation durch Luft- und Wasserkühlung diene Abb. 206.

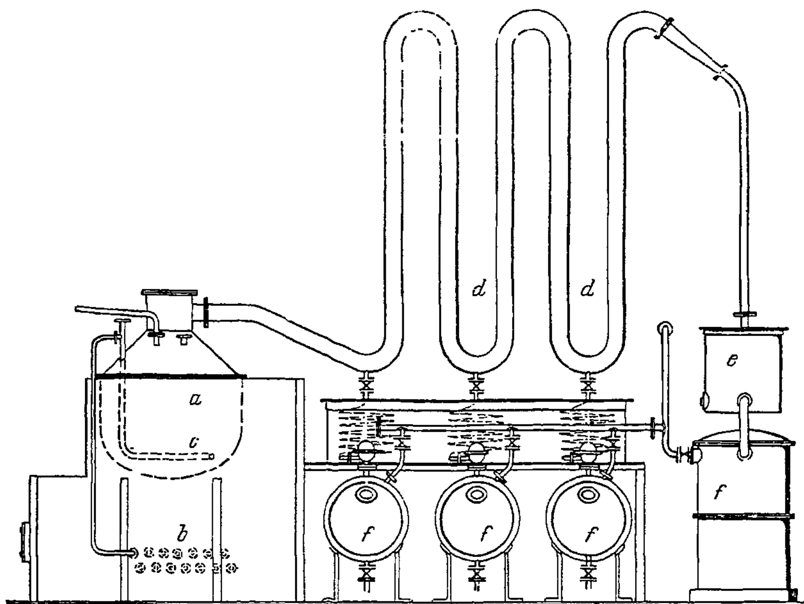


Abb. 206. Fettsäure-Destillieranlage. (Von WEGELIN und HÜBNER, Halle a. d. S.)

In der Feuerung, durch die die Blase *a* von außen erhitzt wird, liegt auch eine Schlange *b*, in der der durch Rohr *c* eingeführte Wasserdampf überhitzt wird. Die Luftkühlung *d* sowie die Schlußkühlung *e* durch Wasser liefern die Destillate, die getrennt in den Vorlagen *f* aufgefangen werden.

4. Rohessigsäuregewinnung. Hier dient die Destillierblase zugleich zur Umsetzung von Graukalk mit Schwefelsäure.

Die Destillierblase *a*, die, um eine möglichst hohe Leistung zu erreichen, mit einem Dampfmantel oder wie in Abb. 207 mit in die Wandungen eingegossenen Heizkanälen für Sattdampfbeheizung versehen ist, dient hier zugleich als Reaktionsgefäß, in dem der essigsaure Kalk durch Zuführung von Schwefelsäure aus Behälter *b* zersetzt wird, so daß die Essigsäure abdestilliert werden kann. Ein kräftiges Rührwerk *c* dient zur Vermeidung von Überhitzungen und zur intensiven Durchmischung von Graukalk und Schwefelsäure. Die überdestillierende rohe Essigsäure gelangt durch den Staubfänger *d* zum Kühler *e* und von dort zu den Tonvorlagen *f*. Die durch die Luftpumpe *g* abgesaugten

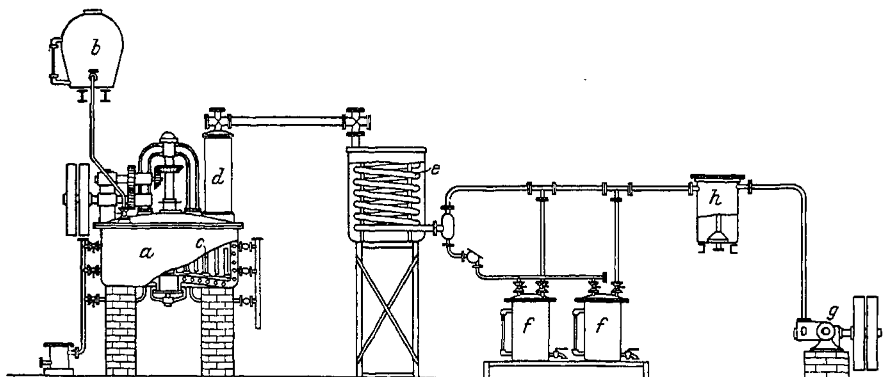


Abb. 207. Anlage zur Gewinnung roher Essigsäure aus Graukalk.

Gase werden zur Schonung der Pumpe durch einen Wascher *h* geführt, in dem sich eine Neutralisationsflüssigkeit befindet.

5. Blasen-Rektifizierapparat. Eine moderne Form eines mit geringem Drucke füllungsweise arbeitenden Rektifizierapparates, wie sie den verschiedensten Zwecken in der Technik dienen, ist in Abb. 208 veranschaulicht.

Die liegende Blase *a* hat ein ausziehbares Heizsystem und eine Dampfverteilung für die Verwendung direkten Dampfes. Die Kolonne *b* ist mit Glocken- oder Siebböden versehen und gesondert aufgestellt, damit sie, wenn zweckmäßig, auch ausgeschaltet werden kann. Der Rückflußkühler *c* arbeitet nach dem Dephlegmationsprinzip, ohne daß deshalb die Höhe der Kolonne niedriger als bei anderer Rückflußkühlung ausgeführt wird, so daß die höchste Wirtschaftlichkeit in bezug auf den Dampfverbrauch erreicht wird. Das Destillat wird in *d* gekühlt und durch den Auslauf *e* in genau kontrollierbarer Menge und Beschaffenheit abgenommen. Der automatische Dampfregulator *f* sorgt für eine gleichmäßige Verdampfung in der Blase.

6. Stetig arbeitende Kolonne. Ein Beispiel für eine vorteilhaft angeordnete Anlage zur Trennung eines binären Gemisches zeigt der in Abb. 209 wiedergegebene Apparat für die Rückgewinnung von reinem Äthylalkohol aus einer schwachen Lösung in Wasser.

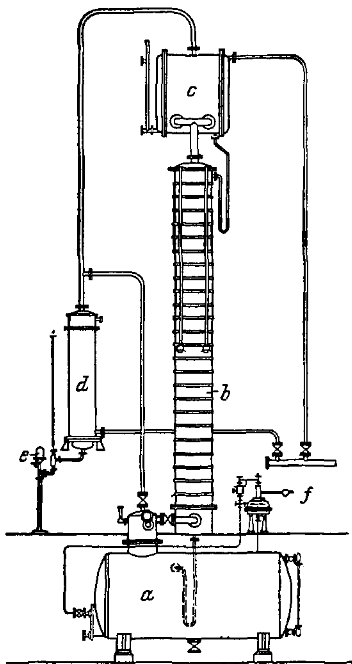


Abb. 208. Moderner Blasen-Rektifizierapparat. (Von F. PAMPE, Halle a. d. S.)

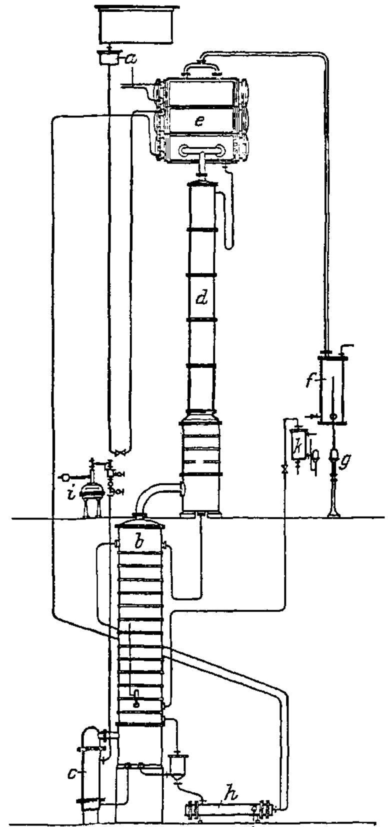


Abb. 209. Stetig arbeitender Kolonnenapparat. (Von F. PAMPE, Halle a. d. S.)

Das Gemisch wird, nachdem in dem Schwimmerbehälter *a* für eine gleichbleibende Druckhöhe gesorgt ist, zunächst durch die unteren horizontalen Rohre des Dephlegmators *e* geführt, wo es sich bis wenige Grade unterhalb der Temperatur der in dem Dephlegmator kondensierenden Alkoholdämpfe erwärmt und hierdurch einen Teil des für die Trennung erforderlichen Rücklaufes liefert. Zur weiteren Vorwärmung geht das Gemisch durch den Vorwärmer *h*, in dem noch die in dem heißen Ablaufe der Kolonne verfügbare Wärme soweit als möglich ausgenutzt wird. Fast bis zur Siedetemperatur erhitzt, tritt das Gemisch in die Destillierkolonne *b*, die indirekt durch den Heizkörper *c* beheizt wird. In der Kolonne *b* wird der Äthylalkohol so vollständig abdestilliert, daß in dem unteren Ablaufe, der durch den Probierkühler *k* kontrolliert wird, kein Alkohol verlorengeht. In der Rektifiziersäule *d* erfolgt mit Hilfe des vom Dephlegmator *e* kommenden Rücklaufes die weitere Isolierung des Äthylalkohols, so daß er vom Dephlegmator in einer Stärke von 94 oder 95 *Gew.-%* zum Kühler *f* und von da zum Auslauf *g* gelangt. Die Dampfzufuhr zum Heizkörper wird durch den automatischen Regulator *i* geregelt.

7. Kombinierte Apparatur. Eine in mehrfacher Hinsicht interessierende Lösung der Aufgabe, ein Gemisch aus 5 Komponenten in seine Bestandteile zu zerlegen, ist in Abb. 210 auf S. 624 wiedergegeben. Die Anlage dient der Aufarbeitung eines in der Filmindustrie anfallenden Gemisches von Äthyläther, Äthylalkohol, Wasser, Butylalkohol und Campher. Es handelt sich also um Bestandteile, die in bezug auf ihre gegenseitige Löslichkeit ein ganz verschiedenes Verhalten zeigen und daher eine eigenartige Anordnung der Apparatur bedingen.

Aus dem Sammelbehälter *1* wird das Gemisch durch eine elektrisch angetriebene Pumpe *2* in den Hochbehälter *3* gefördert, in dem für eine gleichmäßige Druckhöhe dadurch gesorgt ist, daß ein Schwimmer die elektrische Pumpe ein- oder ausschaltet. Von dem Hochbehälter gelangt das Gemisch

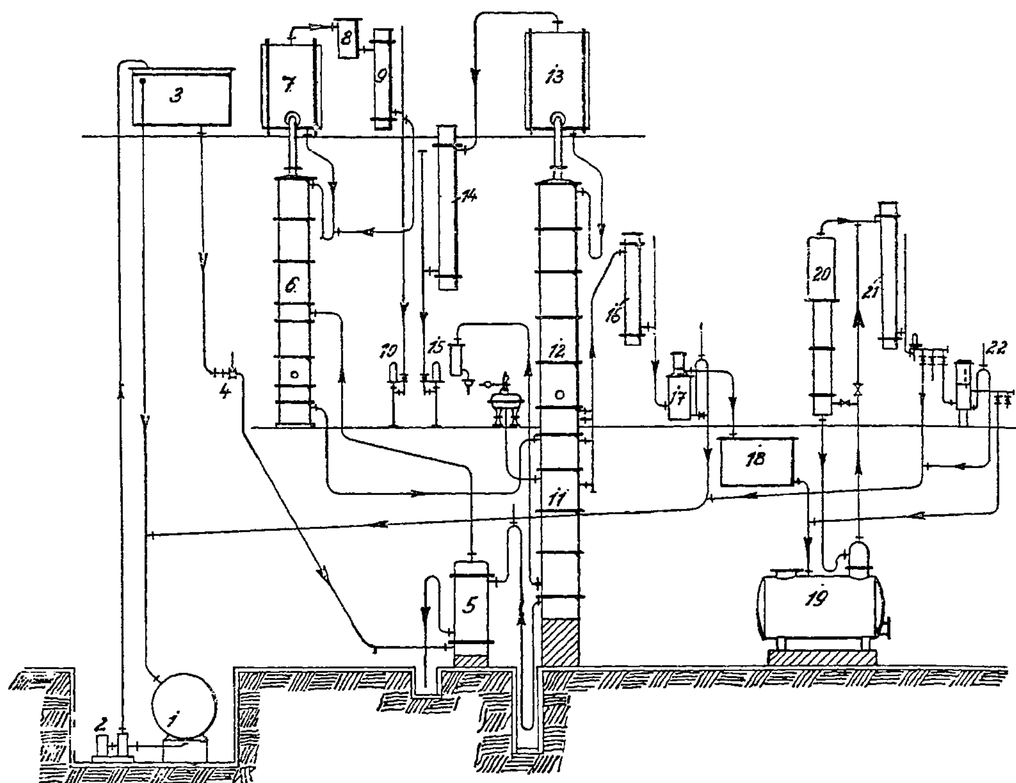


Abb. 210. Kombinierte Anlage zur Trennung eines 5fachen Gemisches.
(Von F. PAMPE, Halle a. d. S.)

durch einen Regulierhahn und einen Durchflußanzeiger nach dem Vorwärmer *5*, wo es mit Hilfe des Ablaufes von Kolonne *11* erhitzt wird. Von da aus fließt es der Kolonne *6* zu, in der die Abtrennung des Äthers erfolgt. Der Rücklauf wird durch den Dephlegmator *7* geliefert. Zur Trocknung wird der vom Dephlegmator kommende Ätherdampf, bevor er zum Kühler *9* gelangt, durch ein Chlorcalciumgefäß *8* geleitet. Am Auslauf *10* wird der Äther mit einem spezifischen Gewicht von 0,722 gewonnen.

Das vom Äther befreite Gemisch fließt weiter der Kolonne *11* zu, in der eine genügend intensive Verdampfung stattfindet, so daß der untere Ablauf nur noch aus Wasser besteht, während alle übrigen Komponenten mit den Dämpfen aufsteigen. Butylalkohol und Campher verdampfen, wie früher schon erörtert, trotz ihres höheren Siedepunktes infolge geringer Löslichkeit im Wasser und gelangen mit in den unteren Teil der Rektifizierkolonne *12*. Da sich in Kolonne *12* jedoch mit Hilfe des Rücklaufes aus dem Dephlegmator *13* der Gehalt an Äthylalkohol nach oben hin stark anreichert, so daß das Destillat vom Kühler *14* in einer Stärke von 95 *Gew.-%* zum Auslauf *15* geht, so ändern Butylalkohol und Campher im oberen Teile infolge der zunehmenden Löslichkeit ihr Verhalten und gelangen wegen ihres hohen Siedepunktes mit dem Rücklauf wieder in die unteren Teile der Kolonne *12*. Hierdurch tritt an der Grenze zwischen Kolonne *11* und Kolonne *12* die Bildung einer Zone auf, in der sich der Gehalt an Butylalkohol und Campher stark anreichert. Von hier müssen diese Komponenten aus der Kolonne abgenommen werden. Da dies aber nur gemischt mit Äthylalkohol und Wasser geschehen kann, so wird das im Kühler *16* niedergeschlagene Gemisch zunächst in einen Waschzylinder, nötigenfalls unter Zusatz von Wasser, geleitet und dort in eine hauptsächlich aus Butylalkohol und Campher bestehende obere Schicht und eine aus Alkohol und Wasser bestehende untere Schicht getrennt. Letztere fließt zum Sammelbehälter und gelangt damit in den ersten Arbeitsgang zurück. Das Butylalkohol-Campher-Gemisch wird in *18* gesammelt und einer gesonderten Trennung in einem angeschlossenen Blasenapparate, bestehend aus indirekt beheizter Blase *19*, Kolonne *20*, Kühler *21* und Trennungsgefäß *22*, unterworfen. Es geht hierbei zunächst ein wasserhaltiger Vorlauf über, der ebenfalls in die Hauptapparatur zurückkehrt, und dann reiner Butylalkohol. Als Rückstand bleibt Campher in der Blase, der abgelassen und, wenn erforderlich, noch gereinigt werden kann. Auch die letzte Trennung des Butylalkohol-Campher-Gemisches könnte in stetigem Betriebe durchgeführt werden, doch sind im vorliegenden Falle die Mengen nicht groß genug, um eine solche Arbeitsweise lohnend erscheinen zu lassen.

Die Destillation spielt ferner eine Rolle bei der Gewinnung von Ammoniak aus Gaswasser, s. Bd. I, 353, bei der Gewinnung von Sauerstoff und Stickstoff aus Luft, s. Luftverflüssigung. Hingewiesen sei nur noch kurz auf die sinnreichen

Verfahren zur Aufarbeitung von Steinkohlenteer und Erdöl von RASCHIG und von KUBIERSCHKY, die unter den betreffenden Stichworten näher ausgeführt sind. Ferner das unter Äthylalkohol behandelte, erst in jüngster Zeit ausgearbeitete v. KEUSSLERsche Verfahren zur Gewinnung von absolutem Alkohol, Bd. I, 773, das sowohl in bezug auf die wissenschaftliche Begründung der angewandten Methoden, wie die wärmewirtschaftlich vollendete technische Durchbildung der Apparatur eine besondere Leistung auf diesem Gebiete darstellt.

Literatur. E. SORELL, Distillation et Rectification. – E. HAUSBRAND, Wirkungsweise der Rektifizier- und Destillierapparate. – E. HAUSBRAND, Verdampfen, Kondensieren und Kühlen. – MARILLER, Distillation et rectification des liquides industriels. Paris. – J. YOUNG, Fractional Distillation. London 1903. – MAURICE LECAT, La tension de vapeur des mélanges de liquides. L'Azéotropisme. Bruxelles 1918. — C. v. RECHENBERG, Einfache und fraktionierte Destillation in Theorie und Praxis. Miltiz 1927. – K. THORMANN, Destillieren und Rektifizieren. Leipzig 1928. – G. LUNGE, Die Industrie des Steinkohlenteers und Ammoniaks. – A. SPILKER, Kokerei und Teerprodukte der Steinkohle. – A. VEIT, Das Erdöl. – G. HEFTER, Die Technologie der Fette und Öle. – UBBELOHDE und GOLDSCHMIDT, Handbuch der Chemie und Technologie der Öle und Fette. – B. LACH, Die Stearinfabrikation. – A. KINKLER, Die Destillation des Harzes. – C. v. RECHENBERG, Theorie der Gewinnung und Trennung der ätherischen Öle durch Destillation. – H. GIESE, Die Verflüssigung der Luft und ihre Zerlegung. – M. KLAR, Technologie der Holzverkohlung. – G. BUGGE, Industrie der Holzdestillationsprodukte. Dresden 1927. *O. Pampe.*

Detachur (Fleckenputzerei) ist die aus dem Französischen übernommene Bezeichnung für das Entfernen von Flecken aus Geweben. Über die in Betracht kommenden Verfahren s. Reinigerei, chemische.

Detektorkrystalle bestehen aus schlechtleitenden Krystallen, wie Eisenkies, Bleiglanz, Carborund, Silicium, und finden bei den Krystalldetektoren (auch Thermo- oder Kontaktdetektoren genannt) Verwendung, bei Apparaten also, die elektrische Schwingungen anzeigen. Am Detektorkrystall liegt die Spitze eines Metalldrahtes an, und man nimmt an, daß die auf ihn treffenden Schwingungen an der Berührungsstelle Wärme und dadurch einen thermoelektrischen Strom erzeugen. Weshalb gewisse Stellen eines geeigneten Krystalles ansprechen, andere aber nicht, ist noch nicht ganz aufgeklärt. Die Krystalldetektoren finden wegen ihrer Billigkeit in der Radiotechnik Verwendung, sind aber meist durch das zuverlässigere Audion ersetzt. *K. Arndt.*

Dewarsche Gefäße. Der schlechteste Wärmeleiter ist der luftleere Raum. Deshalb verwendet man zum Aufbewahren flüssiger Luft und in anderen Fällen, wo man den Wärmeaustausch mit der Umgebung möglichst einschränken will, doppelwandige Gefäße, deren Mantelraum luftleer ist. Diese Vakuummantelgefäße sind zuerst von WEINHOLD verwendet worden; man pflegt sie aber ohne Recht meist DEWAR-Gefäße zu nennen, weil DEWAR sie bei seinen bekannten großen Arbeiten über die Verflüssigung von Gasen vielfältig benutzt hat. Im *Chem. Ztrlbl.* werden sie unter dem Stichwort „Vakuumisoliergefäße" aufgeführt.

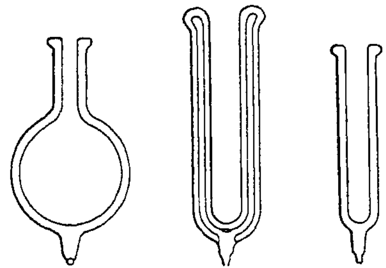


Abb. 211. Abb. 212. Abb. 213.

Abb. 211 und 214 zeigen eine Vakuummantelflasche, wie sie mit einem Fassungsraum von 2 oder 5 *l* zum Verschicken und Aufbewahren flüssiger Luft dient. Die Flasche wird mit einem am Boden angesetzten Stiel an eine leistungsfähige Luftpumpe (Ölpumpe, GAEDE-Pumpe) angesetzt und möglichst gut ausgepumpt, wobei man durch langes Erhitzen alle an der Glaswand adsorbierten Gase zu entfernen sucht, und dann abgeschmolzen. Um auch die Wärmestrahlung möglichst zu vermindern, ist die Flasche innen versilbert. Wünscht man das Innere des Gefäßes zu sehen, so werden im Silberbelag 2 einander gegenüberstehende Streifen freigelassen. Billiger als Versilbern ist Verkupfern (Aurophanflaschen der AUERGESELLSCHAFT, Berlin; *D. R. P.* 398 108 von M. VOLMER).

In gleicher Weise werden auch Zylinder (Abb. 212 und 213) und sonstige Glasteile (Hähne, Schliffe) mit Vakuummantel als Wärmeschutz hergestellt.

Die Herstellung der rohen Glaskolben für die Isolierflaschen wurde von C. LOECHNER (*Sprechsaal* 56, 114) beschrieben. Einige Schwierigkeiten macht das bruchsichere Verschweißen des inneren mit dem äußeren Glasgefäße (vgl. *D. R. P.* 338 932 der KRAFTLUFT-GES.). Diese gefährliche Schmelzstelle schützt man beim Gebrauch gegen schroffe Temperaturänderung durch eine Gummikappe oder

durch Verkupfern u. dgl.; die ISOLA-GESELLSCHAFT (*D. R. P.* 313 893) will das Springen beim Einfüllen durch einen federnden Metalleinsatz verhüten. Auch dickes Glas von besonderer Zusammensetzung ist versuchsweise vorgeschlagen worden, welches gleichzeitig den Bruch beim Verschicken vermindern sollte. H. v. WARTENBERG (STÄHLERS Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie, Bd. I, 508) warnt ferner davor, die Gefäße innen mit Sand oder Glas zu kratzen (er rät, Rührer mit Gummischlauch zu überziehen) und verbietet, das Kältemittel über den Rand hinwegfließen zu lassen, besonders wenn z. B. ein gefrorener Wassertropfen an einer Stelle einen Wärmeschutz bildet. Auf den Boden des Gefäßes bringt man zum Schutz gegen schroffes Abkühlen etwas Wasser oder Alkohol.

Eine gefährdete Stelle ist auch der Zapfen, welcher beim Abschmelzen des zur Luftpumpe führenden Ansatzrohres übrig bleibt; CH. HINKEL (*D. R. P.* 382 753) will ihn deshalb am Boden des Innengefäßes anbringen und das Abschmelzen hier durch einen elektrisch glühenden Draht bewirken.

Die BERLINER PORZELLANMANUFAKTUR (*D. R. P.* 305 330, 320 781 und 330 940) und PH. ROSENTHAL & Co. stellten große Vakuumgefäße aus Hartporzellan her. Auch unglasiertes Porzellan hat sich völlig gasdicht gezeigt. Die Innenwand wird, wie üblich, versilbert.

Als „Thermosflaschen" zum Aufbewahren von heißen oder auch kalten Getränken wurden die Vakuumisoliergefäße zuerst von R. BURGER & Co., Berlin, fabriziert. Heute werden sie in riesigen Mengen von vielen Glasbläsereien erzeugt. Vorbedingung für ihre Wirksamkeit ist ein dauernd gutes Vakuum.

Weil im Weltkriege der Bergbau in Deutschland seine Sprengstoffe nur sehr sparsam zugeteilt bekam und sich mit Patronen aus Holzkohle, die mit flüssiger Luft getränkt waren, aushalf, wurden sehr viele große Isoliergefäße zur Beförderung der flüssigen Luft und kleinere zum Tränken der Patronen benötigt. Da gläserne Vakuumgefäße trotz Schutzhülle ziemlich zerbrechlich sind und sich auch nur in beschränkter Größe herstellen lassen, wurden nun Vakuummantelgefäße aus Kupfer (notgedrungen auch aus Eisen) bis zu 300 *l* Inhalt viel verwendet, wie sie z. B. A. K. AHRENDT & Co. erzeugten (Abb. 214). Eine Flasche zu 300 *l* wiegt 120 *kg*. Weil mit wachsendem Durchmesser die Oberfläche in geringerem Maße als das Volumen zunimmt, so verlieren solche große Gefäße beim Aufbewahren viel weniger von ihrem Inhalt an flüssiger Luft durch Wärmeleitung und Strahlung als kleine Gefäße. Die große Schwierigkeit bei diesen Gefäßen, die gute Wärmeableitung durch das Metall genügend einzuschränken, wurde nach *D. R. P.* 250 263 der HEYLANDT-G. M. B. H. dadurch überwunden, daß sie den Hals des inneren Gefäßes sehr dünnwandig machte. An dem aus biegsamem Manganstahl gefertigten Halse hängt das innere Gefäß, wenn die Flasche senkrecht steht, frei im Mantel; wenn man das Gefäß, um flüssige Luft auszugießen, schräg stellt, so legt sich das innere Gefäß an das äußere an; durch die vermehrte Wärmezufuhr wird das Verdampfen und damit der Ausfluß beschleunigt. Die zweite Schwierigkeit, ein genügendes Vakuum in einem Metallgefäß zu erhalten, wird dadurch bekämpft, daß an den Boden des inneren Gefäßes poröse Kohle, mit Kieselgur und einem Bindemittel gemischt, angeklebt ist.

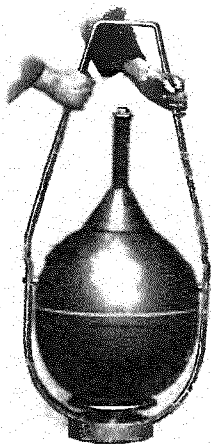


Abb. 214.

Um das Vakuum zu verbessern, wird ausgeglühte Holzkohle in den Mantelraum der Vakuumisolierflaschen eingebracht, welche bei tiefer Temperatur die noch vorhandenen Gasmengen verschluckt (vgl. z. B. *F. P.* 520 414 der SPRENGLUFT-GESELLSCHAFT). Wenn durch Undichtigkeiten flüssige Luft zur Kohle dringt, so tritt Explosionsgefahr auf, gegen die z. B. *Ö. P.* 81302 von WINTERNITZ und SPADINGER schützen will.

Nach Angabe von E. MOSER (*Ztschr. angew. Chem.* **32**, I, 365) beträgt der Verlust, welchen die flüssige Luft durch Verdampfen erleidet, stündlich im Durchschnitt bei Tauchgefäßen aus Glas 1,5—2%, aus Metall 4,5—5%, aus Porzellan 1,2—2%; für die größeren Transportgefäße liegen diese Verluste bei allen drei Arten zwischen 0,5 und 1%. *K. Arndt.*

Dextrin (Dampf-, Krystall-, Röst-, Stärkegummi; weitere Namen s. S. 639), ein technisches Produkt von der allgemeinen Formel $(C_6H_{10}O_5)n$ ist kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch verschiedener Abbauprodukte der Stärke und mit dieser isomer. Als charakteristisch für alle Dextrine wird angesehen, daß sie in Alkohol nicht löslich und mit diesem fällbar sind. Die Dextrine entstehen als Zwischenprodukte beim enzymatischen Abbau der Stärke oder bei deren Umwandlung in Zucker durch Säuren. Auch beim starken Erhitzen, dem sog. Rösten von trockenem Stärkemehl, entsteht Dextrin.

Dextrin kommt fertig gebildet in pflanzlichen und tierischen Stoffen vor, im Getreidesamen, im Blut der Tiere, nach dem Verschwinden des Zuckers auch im Harn der Diabetiker und im Pferdefleisch. Im Bier und Brot spielen die Dextrine eine große Rolle, da sie die Vollmundigkeit bzw. den Wohlgeschmack bedingen.

Dextrin ist von seinen Entdeckern als ein Ersatz für die natürlichen Gummiarten gedacht gewesen, hat aber heute eine große technische Bedeutung erlangt und in der Verwendbarkeit den natürlichen Gummi weit überflügelt.

Geschichtliches. 1811 wurde Dextrin von zwei Seiten fast gleichzeitig beobachtet, u. zw. von VAUQUELLIN und BOUILLON-LAGRANGE, als sie Stärkemehle erhitzten und dabei einen dem natürlichen Gummi ähnlichen Stoff fanden, als auch von KIRCHHOFF, der denselben Stoff beim Versuch, Stärke durch Säuren in Zucker überzuführen, als Zwischenprodukt erhielt. 1814 konnte KIRCHHOFF nachweisen, daß auch gekeimter Getreidesamen die Fähigkeit hat, Stärke in einen gummiähnlichen Stoff überzuführen. Infolge der äußeren Ähnlichkeit wurde Dextrin am Anfange mit pflanzlichem Gummi für identisch gehalten; jedoch konnte LASSAIGNE 1824 die Verschiedenheit beider Stoffe auf Grund des Verhaltens gegenüber Salpetersäure nachweisen. Der Name Dextrin stammt von BIOT und PERSOZ, denen es 1833 gelang, nachzuweisen, daß der aus Stärke erhaltene Stoff, der sog. Stärkemehl-Gummi, im Gegensatz zu dem Pflanzengummi, die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts dreht. Im Jahre 1860 konnte MUSCULUS nachweisen, daß bei der Bildung von Maltose stets nebenher Dextrin entsteht. GRIESSMAYER machte im Jahre 1871, gestützt auf die Reaktion mit Jod, aufmerksam, daß es sich nicht um einen einheitlichen Körper, sondern um mehrere Dextrine handelt (Dextrin I und II). Die Jodreaktion spielte in der nun folgenden Zeit bei der Klassifizierung der Dextrine eine große Rolle, und sie wurden von den verschiedensten Forschern fast stets mit neuen Namen belegt. O. SULLIVAN nannte die Dextrine („α") und („β") und stellte als erster die Elementarformel des Dextrins, $C_6H_{10}O_5$, fest.

Eigenschaften. Dextrin oder besser die Dextrine sind sämtlich Kolloide und daher bis heute kaum rein dargestellt. Durch äußere Merkmale und gewisse Reaktionen lassen sie sich in mehr oder minder scharf getrennte Gruppen teilen. Alle Dextrine sind amorph, geruch- und geschmacklos und je nach der Molekulargröße im kalten oder heißen Wasser mehr oder weniger vollständig löslich. Die Lösungen sind kolloidal und zeigen verschieden starke Diffusion durch pflanzliche oder tierische Membranen. SAMEČ ist es gelungen, durch Dialyse die Dextrine nach der Molekülgröße zu trennen, wobei sich mit abnehmendem *Mol.-Gew.* auch ein Schwächerwerden der Jodreaktion bemerkbar macht. Von besonderem Interesse sind die Arbeiten von SCHARDINGER (*Chem. Ztrlbl.* **1909**, I, 68; ebenda **1911**, I, 874), denen sich die von PRINGSHEIM (*B.* **46**, 2959 [1913]; **47**, 2565 [1914]) und KARRER (*Helv. chim. Acta* **4**, 169, 678 [1921]) über Abbauprodukte der Stärke anschließen, wobei krystallisierte Dextrine erhalten wurden, deren Eigenschaften und *Mol.-Gew.* genau festgestellt werden konnten. Doch handelt es sich hier um Dextrine, die beim Abbau der Stärke durch den Bacillus macerans erhalten werden und nicht identisch sind mit Dextrinen, wie sie bei der technischen Herstellung entstehen. Wird eine Dextrinlösung zur Trockne eingedampft, so erhält man hornartige, leicht splitternde Massen von muschligem Bruch. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure und durch Behandeln mit Diastase lassen sich die Dextrine weiter abbauen. Bei der Oxydation mit *konz.* Salpetersäure entsteht im Gegensatz zu den natürlichen Pflanzengummis, welche in der Hauptsache Schleimsäure liefern, Oxalsäure. Die Dextrine zeigen mehr oder weniger starke Aldehydreaktion, je nachdem sie in ihrer Konstitution der Stärke oder der Maltose näherstehen. Dementsprechend ist auch ihr Reduktionsvermögen gegenüber FEHLINGscher Lösung verschieden. Mit Jod-Jodkalium-Lösung geben die Dextrine Färbungen von Blau über

Rotviolett, Rot bis Farblos, je nach dem Abbaugrade des Moleküls. Diese Farbreaktion gab den Anlaß dazu, die Dextrine in folgende Klassen einzuteilen.

1. Amylo-Dextrin, Jodreaktion blau bis violett, reduziert FEHLINGsche Lösung nicht.

2. Erythro-Dextrin, Jodreaktion rot bis rotbraun, geringes Reduktionsvermögen.

3. Achroo-Dextrin, keine Farbreaktion mit Jod mehr, stärker reduzierend. Diese Gruppeneinteilung, welche für die Fabrikation insofern von Wichtigkeit ist, als sie den Abbaugrad der Stärke in großen Umrissen anzeigt, sagt über die Konstitution der Dextrine nur äußerst wenig aus. Für die Charakterisierung der Dextrine, wenigstens soweit es sich um die im technischen Großbetrieb hergestellten handelt, bedient man sich anderer Methoden.

Die Hersteller und Verbraucher von Dextrinen unterscheiden folgende Sorten:

1. Weißes Dextrin, von welchem sie die verschiedensten Modifikationen, von der sog. löslichen Stärke angefangen bis zum fast vollkommen klar löslichen Dextrin, unterscheiden;

2. Gelbes Dextrin, u. zw. von fast weißem Hellblond bis zum tiefen Dunkelbraun. Auch hierin können je nach der Herstellungsweise Dextrine von stärkerem oder schwächerem Abbau erzielt werden. Diese Dextrine zeigen dementsprechend eine wechselnde Nachdickung und haben verschiedene Ergiebigkeiten.

Herstellung. Dextrin kann nach verschiedenen Methoden hergestellt werden.

1. Durch Rösten von trockenem Stärkemehl bei höheren Temperaturen, welche im allgemeinen 200° nicht wesentlich übersteigen;

2. durch Rösten von vorher mit wenig verdünnter Säure angesäuerter Stärke und

3. durch Abbau der Stärke mit Diastase oder ähnlich wirkenden Präparaten.

Mit den beiden ersten Methoden wird ein trockenes Dextrin erhalten, während bei der letzten Methode die Reaktion in einem flüssigen Medium ausgeführt werden muß. Für die Fabrikation im großen kommen fast nur die beiden ersten Verfahren in Frage. Säuredextrin wird in bei weitem größerer Menge als Röstdextrin erzeugt.

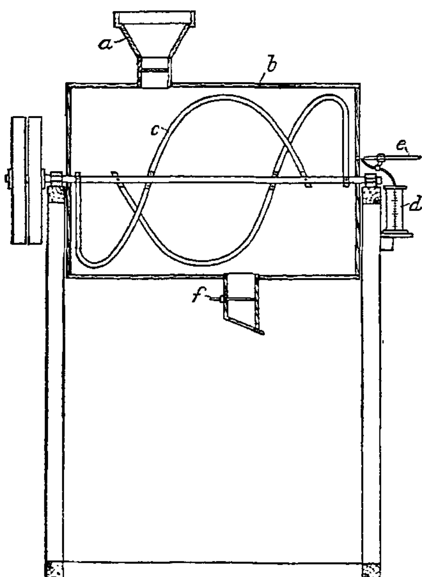


Abb. 215. Trommel zum Ansäuern des Dextrins nach BLUMENTHAL.
a Einlauftrichter für Stärke; *b* Hölzerne Mischtrommel; *c* Mischwerk; *d* Säuregefäß; *e* Düse zum Einblasen der Säure; *f* Entleerungsschieber.

Dextrin läßt sich aus jeder Stärke herstellen, und es sind daher in den verschiedenen Ländern je nach der vorhandenen und billigsten Stärkeart die verschiedensten Dextrine im Handel. Die Fabrikation der Dextrine ist in den Grundzügen seit vielen Jahren unverändert geblieben, obgleich durch technische Verbesserungen im Laufe der Zeit nicht unwesentliche Erleichterungen der Fabrikation und eine Vervollkommnung des Produktes eingetreten ist. Selbstverständlich ist es, daß sich gute Dextrine nur aus reinen Stärkesorten herstellen lassen. Es überwiegt daher in Deutschland das aus Kartoffelstärke als der reinsten Stärke hergestellte Dextrin bei weitem, obgleich auch für gewisse Zwecke Maisdextrine hergestellt und benutzt werden. In anderen Ländern, wie z. B. in Amerika, gebührt dem Maisdextrin die erste Stelle.

Da sich die Fabrikation von Röst- und Säuredextrinen nur in der Einsäuerung unterscheidet, sollen diese beiden Verfahren gleichzeitig beschrieben werden. Bei der Herstellung des Dextrins durchläuft das Kartoffelmehl folgende Prozesse:

1. Die Einsäuerung (bei Röstdextrinen fällt diese fort); 2. die Trocknung; 3. Sichtung; 4. Röstung; 5. Kühlung; 6. Befeuchtung; 7. Sichtung.

1. Die Handelsstärke mit ihrem normalen Wassergehalt, welcher bei Maisstärke etwa 13—14 und bei Kartoffelstärke 20% beträgt, wird mit einer geringen Menge Säure versetzt. Auf 100 *kg* Stärke werden je nach der zu erhaltenden Sorte mehr oder weniger große Mengen Säure zugegeben: Im allgemeinen schwankt die Säuregabe um 200 *g* (170 cm^3 *HCl* 1,17 oder 150 cm^3 HNO_3 1,36 und 2—10 *l* Wasser). Um eine gründliche Durchmischung der Säure mit der Stärke zu erzielen, wird die Säure vorher mit Wasser verdünnt und in besonders konstruierten Apparaten der Stärke beigemischt. Auch heute noch wird ein im Jahre 1880 von BLUMENTHAL unter *D. R. P.* 1120 patentierter Apparat (Abb. 215), welcher in kleiner Abänderung von W. H. UHLAND, Leipzig-Gohlis, hergestellt wird, benutzt. Ein Verfahren der Firma WULKAN, welches darin besteht, daß man nur eine kleine Menge der Stärke mit der Säure tränkt und die so angesäuerte Stärke dann unter die nicht angesäuerte Stärke mischt, hat sich nicht bewährt, da eine genügende Durchmischung auf diese Weise nicht gewährleistet werden kann.

2. Da die nun erhaltene angesäuerte Stärke oder bei Röstdextrin die ursprüngliche Stärke für die Röstung einen zu hohen Wassergehalt haben und beim Einbringen

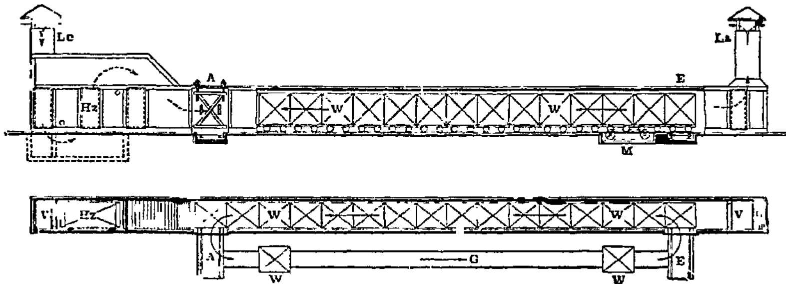


Abb. 216. Seitenansicht und teilweiser Längsschnitt sowie Grundriß eines Kanaltrockners mit Wagenbetrieb.
——— Richtung der zugeführten Luft: ····· Richtung des Trockengutes; *Le* Lufteintritt; *Hz* Heizkammer; *La* Luftaustritt; *W* Wagen; *E* Eintritt der Wagen; *G* Hilfsgeleise; *M* Mechanismus zum Verschieben der Wagen; *A* Austritt der Wagen mit dem getrockneten Dextrin.

in die heißen Röstpfannen verkleistern würden, so ist es unbedingt notwendig, die Ware möglichst weit herunterzutrocknen. Die Trocknung kann erfolgen auf Tüchertrocknern, wie man sie auch heute noch viel in Stärkefabriken verwendet; viel angewandt ist auch die Kanal- oder Kammertrocknung, wie sie in der Stärkeindustrie vielfach benutzt wird. Das Wesentliche dieser Trocknung besteht darin, daß die präparierte Stärke, auf Horden ausgebreitet, mittels fahrbarer Gestelle durch Kanäle und Kammern geführt wird, in denen sich warme Luft befindet. Ein Schema eines solchen Kanaltrockners, wie er von W. H. UHLAND, Leipzig, gebaut wird, zeigt die Abb. 216. Die Kanaltrocknung erfordert viel Handarbeit und ist aus diesem Grunde unrationell und in vielen Fabriken durch Vakuumtrocknung ersetzt.

Die Vakuumtrockenapparate geben die günstigsten Resultate, nicht nur infolge ihrer schnellen, schonenden und wenig Bedienung brauchenden Arbeitsweise, sondern auch in bezug auf die Wärmeausnutzung. Eine Vakuumtrockenanlage der Firma E. PASSBURG, Berlin, zeigt Abb. 217 auf S. 630.

Der Apparat besteht aus dem zylindrischen, doppelwandigen Behälter *A*, welcher durch Dampf geheizt werden kann. Im Innern befindet sich eine drehbare Heiztrommel, in der sich Rohre und Transportschaufeln befinden, welche das zu trocknende Gut ständig durchmischen. Zur Heizung genügt Abdampf; doch kann natürlich, wo dieser nicht vorhanden ist, auch Frischdampf benutzt werden. Das Vakuum wird durch einen Einspritzkondensator *B* und eine Vakuumpumpe *C* erzeugt.

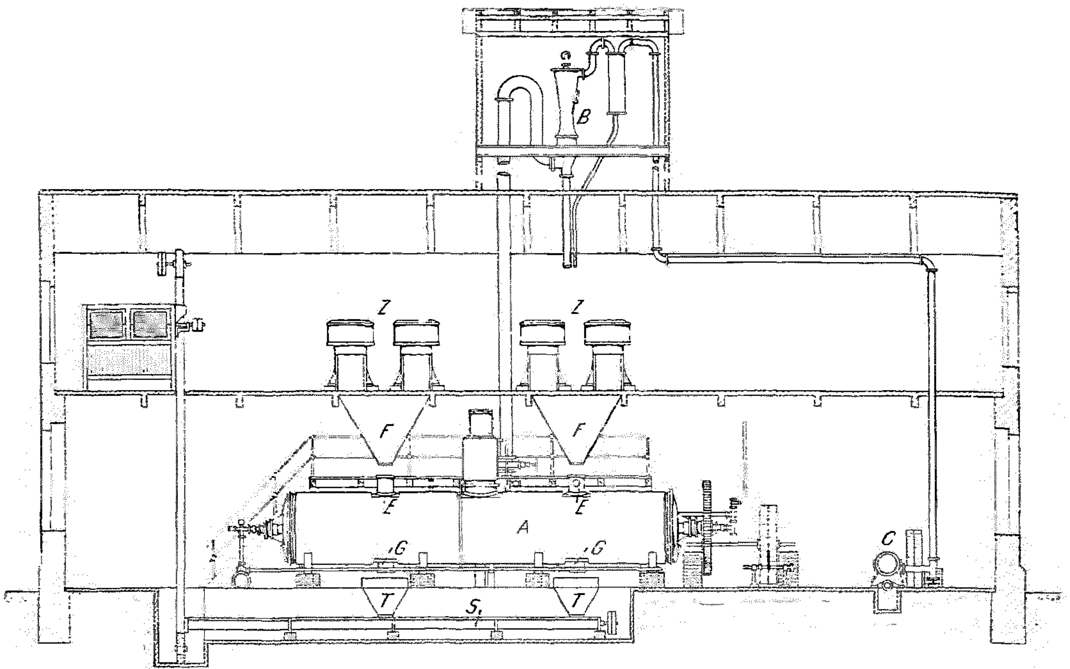


Abb. 217. Anlage zur Trocknung von Stärke, Dextrin von E. PASSBURG, Berlin.

Über dem Trockenapparat befinden sich Füllrümpfe *F*, welche zum genauen Abmessen des Trockengutes dienen, wodurch eine gleichmäßige Füllung des Apparates gewährleistet ist. Über diesen Füllrümpfen befinden sich Silos mit dem zu trocknenden Gut. (In der Zeichnung sind Zentrifugen angegeben, welche in diesem Fall Naßstärke liefern, da der Apparat auch zum Trocknen von Stärke in den Stärkefabriken benutzt wird.) Die Stärke fällt durch die gut schließenden Einlaufstutzen *E* in den Apparat und wird nach erfolgter Trocknung durch die Auslaufstutzen *G* in die Trichter *T* und die Transportschnecke *S* befördert. Einen ähnlichen Vakuumtrockenapparat baut auch W. H. UHLAND, Leipzig (Abb. 218).

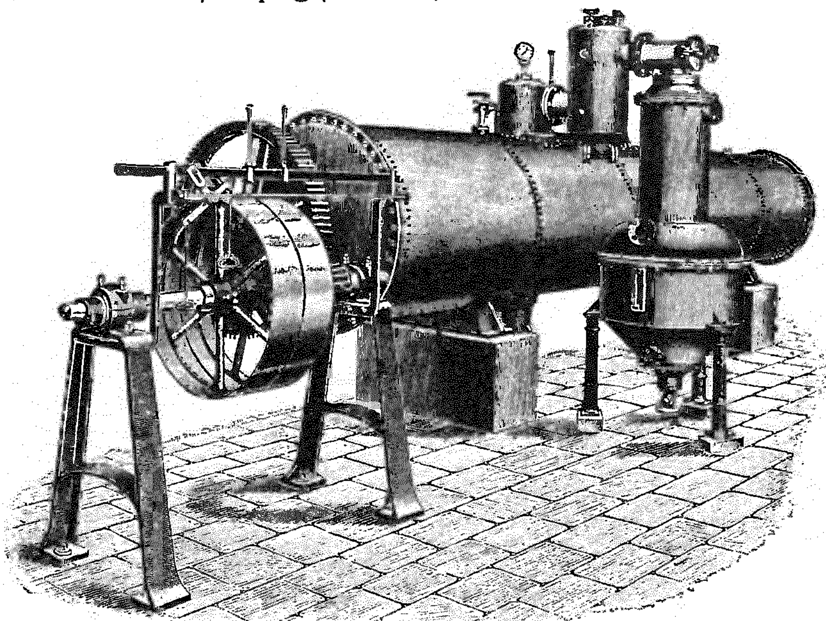


Abb. 218. Vakuumtrockenapparat von W. H. UHLAND, G. M. B. H., Leipzig.

Im Vakuumtrockenapparat erfolgt die Trocknung bei niedriger, jedenfalls unter dem Verkleisterungspunkt der Stärke liegender Temperatur. Der Wassergehalt kann bis auf 0% heruntergebracht werden, jedoch begnügt man sich für die Dextrinfabrikation im allgemeinen mit einer Herabsetzung des Wassergehaltes auf 2—4%. Die Apparate werden in verschiedenen Größen hergestellt und können in der Leistung jeder Fabrik angepaßt werden.

3. Da bei der Trocknung doch durch Verkleisterung kleine Klümpchen entstanden sein könnten, welche bei der nachträglichen Röstung leicht verkohlen, somit die Farbe des Produktes verschlechtern und die Stippenzahl vermehren würden, so wird bei Herstellung der besseren Dextrinsorten im allgemeinen die vorgetrocknete Stärke einer Sichtung unterzogen. Die gesichtete Stärke wird nunmehr der Röstung unterworfen. Ungesäuerte Stärke braucht zur Erzielung des günstigen Aufschlusses und der gewünschten Farbe im allgemeinen längere Zeit und höhere Temperaturgrade als gesäuerte Stärke. Auch sind die Farben der aus gesäuerter Stärke hergestellten Dextrine leuchtender und klarer.

4. Das Rösten des Dextrins. Beim Erhitzen von trockenem Stärkemehl bei Temperaturen, die um 200° schwanken, im allgemeinen aber darunter bleiben, beobachtete man, daß das Stärkemehl im Laufe der Zeit seine Farbe von Weiß über Gelb bis zu Braun ändert und sich in Dextrin verwandelt. Welche chemischen Umsetzungen dabei auftreten, ist nicht genau bekannt; nur so viel steht fest, daß sicher ein Abbau des Stärkemoleküls zu niedriger molekularen Substanzen eintritt. Wahrscheinlich ist es, daß auch Anhydrozuckern ähnliche Produkte auftreten. Im allgemeinen wird angenommen, daß die Dextrinierung ohne Gewichtsverlust verläuft. Nach Beobachtungen des Verfassers an bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Kartoffelmehlen ergab sich bei der Dextrinierung bis zur hellgelben Farbe ein Gewichtsverlust von 1%. Feuchte Stärke gibt leicht zu Verkleisterungen Anlaß, und die erhaltenen Dextrine haben einen höheren Zuckergehalt als die aus trockener Stärke hergestellten. Es ist daher bei der Röstung auf folgendes zu achten:

a) Die Trocknung des Stärkemehles muß so weit erfolgt sein, daß eine Verkleisterung in der Pfanne ausgeschlossen ist.

b) Die Temperaturregulierung muß so erfolgen, daß eine Überhitzung des Röstgutes an einer Stelle ausgeschlossen ist.

Früher verwendete man zur Röstung der Dextrine dem heutigen Backofen ähnliche Öfen, wobei das zu röstende Gut auf die Herdsohle geschüttet und zeitweise von Hand mit Krücken durchgerührt wurde. Auch den Kaffeerösttrommeln ähnliche Röstapparate, welche direkt beheizt wurden, waren im Gebrauch, haben sich aber im allgemeinen nicht bewährt, da die Einhaltung konstanter Temperaturen und die Gewährleistung einer gleichmäßigen Erhitzung bei diesen Apparaten nicht gegeben waren.

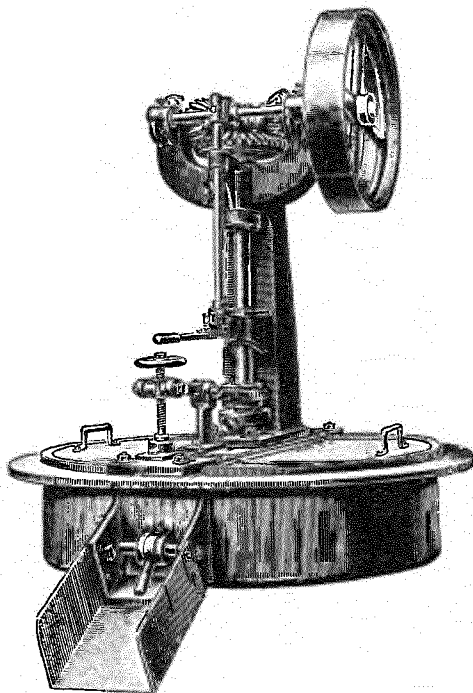


Abb. 219. Dextrinröstapparat von W. H. Uhland, G. m. b. H., Leipzig.

Heutzutage werden zur Dextrinröstung fast ausschließlich sog. Röstpfannen benutzt. Dies sind flache, schalenförmige Gefäße von verhältnismäßig geringem Fassungsvermögen. Der Boden dieser Gefäße ist glatt ausgedreht und auf ihm

passend ein Rührwerk eingeschliffen, welches den ganzen Boden bestreicht und so eingerichtet ist, daß es die Stärke von der Wand nach der Mitte zu hintransportiert und dabei gründlich durchmischt. Beim Rückwärtsgang, welcher leicht einzuschalten ist, transportiert das Rührwerk das Dextrin nach außen und wirft es durch eine bisher verschlossene Öffnung aus. Außerdem ist das Rührwerk leicht herauszuheben, so daß die Pfannen nach beendigter Röstung ausgefegt werden können, um ein Verkohlen einzelner Dextrinkörnchen zu verhindern. Als Beispiel einer solchen Dextrinpfanne sei ein Dextrinapparat von W. H. UHLAND dargestellt (Abb. 219 auf S. 631). Die Pfanne kann durch zwei halbkreisförmige Deckel nach Bedarf geöffnet und geschlossen werden. Mehrere solcher Pfannen (4–8) werden zweckmäßig in einem Block vereinigt und gleichzeitig beheizt.

Die Pfannen werden heutzutage allgemein indirekt beheizt, u. zw. dient als Wärmevermittler entweder Öl oder Heißluft.

Die zur Ölbeheizung eingerichteten Pfannen bestehen aus einem äußeren Gefäß, in welches ein inneres von geringerem Durchmesser gut hineinpaßt. Der Zwischenraum ist mit einem hochsiedenden, möglichst geruchlosen Öl, also einem Öl mit hohem Entflammungspunkt, gefüllt. Wichtig

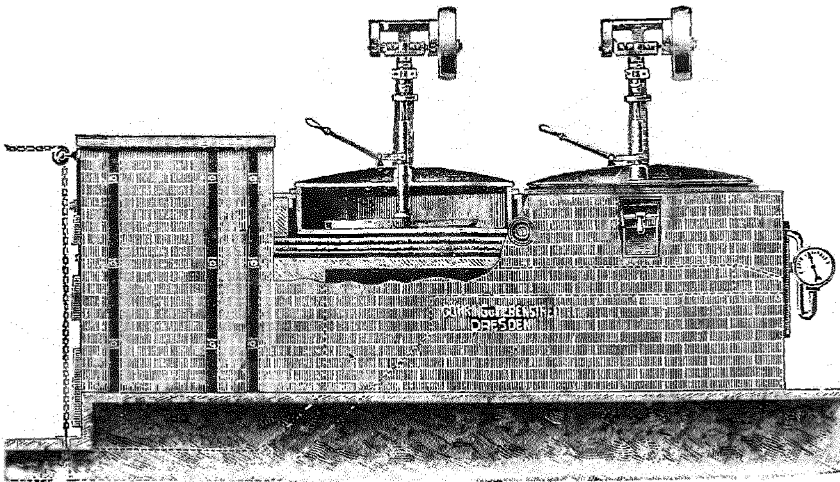


Abb. 220.
Röstanlage mit Heißwasser-Sparfeuerung von GÖHRING & HEBENSTREIT, Radebeul-Dresden.

ist es, daß die Verbindung zwischen äußerer und innerer Pfanne möglichst gut schließt, damit das Öl nicht nach außen treten und zur Verunreinigung Anlaß geben kann. Das Ölbad ist mit Öffnungen zum bequemen Füllen und Ablassen des Öles und mit einem Thermometer versehen. Die Heizung kann mit allen üblichen Brennmaterialien erfolgen. Im allgemeinen ist man heute von der Anwendung des Ölbades ziemlich abgekommen und verwendet an seiner Stelle entweder die Dampf- oder noch häufiger die Luftbeheizung.

Zur Dampfbeheizung ist die Pfanne gleichfalls doppelwandig, aber so kräftig konstruiert, daß sie einem Druck bis etwa 12 *Atm.* standhalten kann.

Am meisten verwendet wird heutzutage noch die indirekte Beheizung durch Dampf, wie sie schon im Jahre 1882 von R. LEHMANN, Berlin, angewendet wurde. So werden von GÖHRING & HEBENSTREIT in Radebeul-Dresden Röstapparate mit „Heißwassersparfeuerung" gebaut (Abb. 220).

Die Beheizung der Pfanne erfolgt durch Stahlröhren, welche in großer Zahl nebeneinander in kurzen Abständen unter der Pfanne liegen. Die Stahlrohre sind zu $^3/_4$ ihres Inhalts mit Wasser gefüllt und sodann zugeschweißt. Das eine Ende dieser Stahlrohre ragt in die Feuerung hinein und wird dort erhitzt. Die Temperatur wird durch das überhitzte Wasser gleichmäßig auf die ganze Rohrlänge übertragen. Zur Kontrolle der Temperatur und des in dem Rohr auftretenden Druckes ist eines von diesen Rohren verlängert, so daß es aus dem Röstofen herausragt, und mit einem Manometer versehen.

Bei dieser Art Feuerung kommt die Pfanne mit Heizgasen nicht in Berührung, sondern wird nur durch strahlende Wärme, welche von den erhitzten Rohren

abgegeben wird, beheizt. Selbstverständlich ist es, daß die Wärmeausnutzung bei diesen Apparaten ziemlich schlecht ist; jedoch sind sie bis heute, da bequem und betriebssicher, viel im Gebrauch. Die Wartung dieser Röstanlagen ist verhältnismäßig einfach, da nur eine kleine Feuerung mit beliebigem Brennmaterial bedient zu werden braucht und die ganze Kontrolle sich auf den Druck in den Rohren erstreckt. Selbstverständlich ist es, daß die Rohre aus bestem Material hergestellt sein müssen, um Explosionen zu verhindern, da ein Reißen des Rohres gewöhnlich eine mehr oder weniger große Zerstörung des Ofens zur Folge hat. Die Röstpfannen werden gewöhnlich für ein Fassungsvermögen von 100–150 *kg* gebaut und arbeiten nicht kontinuierlich, sondern jede Charge muß einzeln gefüllt und entleert werden. Infolge der Einführung von modernen Dampfkesseln mit höherem Druck dürfte vermutlich den schon genannten Pfannen mit direkter Dampfbeheizung die Zukunft gebühren.

Zur Erzeugung von weißen Dextrinen lassen sich neben den Pfannen auch die schon beschriebenen Vakuumtrockenapparate benutzen, da es hiermit ein Leichtes ist, nach erfolgter Trocknung durch Erhöhung der Temperatur und Verminderung bzw. Aufhebung des Vakuums Dextrine der gewünschten Art zu erhalten.

Geschichtliches Interesse erfordern alte Etagenöfen, wie z. B. der PAYENsche Röstofen, in dem das Dextrin auf flachen Horden ausgebreitet war und in einem Ofen der heißen Luft ausgesetzt wurde. Zu erwähnen ist auch noch ein Röstapparat von TH. BLUMENTHAL aus dem Jahre 1880, *D. R. P.* 10593. Bei diesem Apparat befand sich unter der Sohle aus natürlichem oder künstlichem Gestein, z. B. Marmor oder Granit, ein gewundener Heizkanal. Der Rührer ist so angeordnet, daß er das Dextrin aus der Mitte nach den Seiten befördert, wo es kontinuierlich, entsprechend der Menge des in der Mitte durch einen Trichter zulaufenden Materials, ausgeworfen wurde.

5. Das Kühlen des heißen, aus den Röstpfannen kommenden Dextrins ist wichtig; denn da die Dextrine ungefähr mit einer Temperatur von 180° die Pfannen verlassen, so würden sie, besonders wenn sie sich in dickerer Schicht befinden, leicht nachrösten und sich in der Farbe verändern, was auf jeden Fall eine Qualitätsverminderung, unter Umständen sogar eine vollständige Zerstörung des Dextrins zur Folge haben könnte. Die Kühlung des Dextrins wird heute zum Teil in kleineren Betrieben noch so gehandhabt, wie es früher allgemein üblich war. Das aus der Röstpfanne kommende Dextrin fällt durch einen Trichter in den Keller des Gebäudes, wo es von Hand auf dem Boden in flacher Schicht ausgebreitet wird. Entweder ist an dem Keller ein Schornstein oder Ventilator zum schnelleren Luftwechsel angebracht, oder die Platten, auf welchen das Dextrin ausgebreitet wird, sind über Kanäle gelegt, welche infolge des Schornsteinzuges mit Frischluft gekühlt werden. Die modernen Fabriken bedienen sich zur schnellen und rationellen Kühlung im allgemeinen besonderer Dextrinkühlapparate. Diese sind entweder für Luft- oder Wasserkühlung eingerichtet.

UHLAND baute früher einen ausschließlich für Luftkühlung konstruierten Apparat, wobei das Dextrin in einer runden Pfanne durch schräg gestellte Rührer vom äußeren Rande nach einem in der Mitte befindlichen Loch befördert wurde; von dort fiel es in eine zweite Pfanne und wurde von der Mitte nach außen geworfen. Die über diese flachen Pfannen streichende Luft, deren Zirkulation durch besondere Ventilationseinrichtungen unterstützt werden konnte, bewirkt die Kühlung des Dextrins. Der heutige UHLANDsche Kühlapparat, welcher in Abb. 221 wiedergegeben ist, bedient sich zur Kühlung des Wassers, u. zw. im Gegenstromprinzip. Das Kühlwasser läuft an dem Ende des Apparates bei *a*, wo ihn das Dextrin bei *D* verläßt, ein. Der Apparat besteht aus einer längeren Schnecke, die in einer Trommel *A* sich befindet und in ihrer unteren Hälfte von einem Kühlmantel *B* umgeben ist. Die Rührarme, welche zum Teil mit Bürsten versehen sind, befördern das Dextrin langsam von dem einen Ende zum anderen auf dem wassergekühlten Boden. Die Kühlwirkung dieses Apparates ist bedeutend günstiger als die des Apparates mit Luftkühlung. Von besonderer Wirkung sind Kühlapparate,

welche von SPROCKHOFF konstruiert wurden und von der Zentrifugalkraft Gebrauch machen. In einem zylindrischen, vollständig mit Kühlmantel umgebenen, geschlossenen Gefäß rotiert schnell eine mit Rührern besetzte Welle, welche das Dextrin vom Boden aufnimmt und es gegen die wassergekühlten Wände schleudert. Die Kühlung in diesen Apparaten ist äußerst intensiv, und es läßt sich mit ihnen eine große Menge Dextrin kühlen, besonders wenn man zwei Apparate hintereinanderschaltet.

6. Befeuchtung. Das gekühlte Dextrin hat nunmehr alle Eigenschaften, die es durch die Röstung erhalten sollte, und könnte somit als fertige Ware in den Handel gebracht werden, wenn es nicht die sehr unangenehme Eigenschaft der Hygroskopizität hätte. Es verläßt die Kühlapparate mit einem Wassergehalt von höchstens 3%, zieht aber an der Luft begierig weiter Wasser an, so daß es, in Säcke gefüllt, diese mit der Zeit sprengen und außerdem eine klumpige Beschaffenheit annehmen würde. Es ist daher handelsüblich, das Dextrin mit 10–12% Wassergehalt herzustellen. Aus diesem Grunde wird es noch befeuchtet.

Die Befeuchtung des Dextrins ist auch heute noch technisch nicht einfach, da die Dextrine wasserlöslich sind und daher bei der Befeuchtung leicht Klümpchen bilden, welche entweder den Wert der Ware herabmindern oder durch Absieben verlorengehen. Die Befeuchtung wurde früher ausschließlich durch Lagern des Dextrins in flachen Schichten auf Horden in kühlen, mit Wasserdampf gesättigten Räumen vorgenommen. In diese wurde zum Zwecke der Feuchthaltung der Luft Wasser durch Düsen versprüht. Dabei mußte streng darauf geachtet werden, daß Wassertröpfchen nicht auf das Dextrin fielen, da sie sofort zur Grießbildung Anlaß gaben. Diese Befeuchtungsart war verhältnismäßig kostspielig und langwierig. Sie erforderte viel Handarbeit durch das Ausbreiten des Dextrins auf den Horden, das Aufschichten und Umstellen der gefüllten Horden und die Entleerung des befeuchteten Dextrins. Sie erforderte je nach den Temperaturverhältnissen mindestens 8 Tage, und trotzdem wurde in vielen Fällen eine genügende und gleichmäßige Befeuchtung nur schwer erreicht.

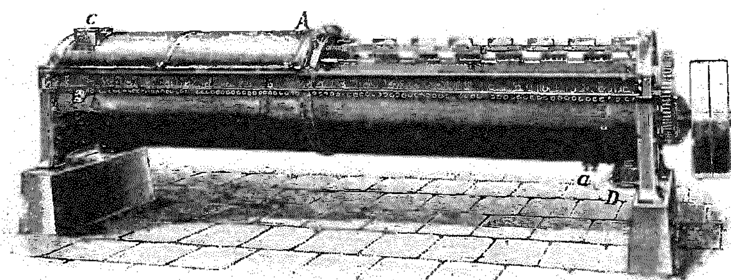


Abb. 221.
Dextrinkühlapparat von W. H. UHLAND, G. M. B. H., LEIPZIG.
a Kühlwassereintritt; *b* Kühlwasseraustritt; *C* Eintritt des Dextrins; *D* Austritt des Dextrins; *A* Trommel; *B* Kühlmantel.

Es lag daher der Gedanke nahe, Apparate zu konstruieren, welche eine Befeuchtung in kurzer Zeit gestatten würden.

Ihnen liegt der Gedanke zugrunde, daß man Dextrin in möglichst feiner Verteilung mit warmer, wasserdampfgesättigter Luft in Berührung bringt, wobei infolge der Hygroskopizität und der Temperaturdifferenz zwischen Dextrin und Luft eine Befeuchtung des Dextrins bis zum Ausgleich zwischen Luft und Dextrin erfolgt. Es ist daher zweckmäßig, die Temperatur des Dextrins möglichst niedrig zu halten, und deshalb sind viele dieser Apparate mit Kühlvorrichtungen versehen, die umso wichtiger sind, als das Dextrin bei der Wasseraufnahme Wärme entwickelt. Diese Befeuchtungswärme ist von SPROCKHOFF (*Ztschr. Spiritusind.* **1922**, 217) zu 16,5 *cal.* für 1 *g* wasserfreies Dextrin bestimmt worden. SPROCKHOFF ging daher bei der Konstruktion eines Befeuchtungsapparates von dem Gedanken aus, das Dextrin abwechselnd in warmer Luft zu behandeln und zu kühlen. Er konstruierte hierfür einen den Dextrinkühlern

ähnlichen Apparat, in welchen ein von Flüssigkeitströpfchen befreites Dampf-Luft-Gemisch eingeblasen wurde. Die Kühlung wurde durch schnell bewegte Rührer erzielt, welche das warme Dextrin an die wassergekühlte Außenwand schleuderten. Dieser Apparat gestattete es, in wenigen Stunden die gewünschte Befeuchtung zu erzielen; jedoch mußte dabei für günstigen Abzug der feuchten Luft gesorgt werden, da sonst sehr leicht Verkleisterungen und Grießbildung eintraten.

Heute werden zur Dextrinbefeuchtung fast ausschließlich Apparate nach dem Schachtprinzip gebaut, wie solche schon von WULKAN seinem D. R. G. M. Nr. 808 733 angegeben wurden.

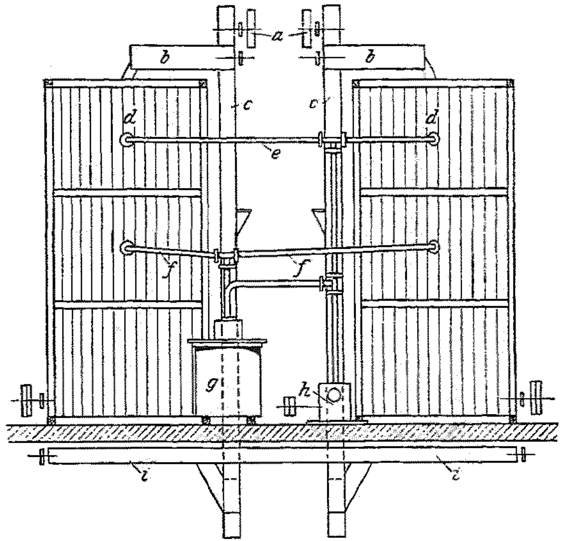


Abb. 222. Dextrinbefeuchtungsanlage der MASCHINENFABRIK GÖHRING & HEBENSTREIT, Radebeul-Dresden.

a Antriebsscheibe; *b* Zuführung; *c* Becherwerk; *d* Mischbehälter; *e* Frischluftleitung; *f* mit heißen Wasserdämpfen beladene Luft; *g* Warmwasserdruckkessel; *h* Luftkompressor; *i* Zuführung und Wechselmulden.

Einen Apparat ähnlicher Art von GÖHRING & HEBENSTREIT, Radebeul-Dresden, zeigt Abb. 222. Er besteht aus zwei Schächten, denen das Dextrin von oben zugeführt wird. Durch einen Streuteller wird es fein verteilt und fällt in eine darunter befindliche Schnecke, die es zum Becherwerk transportiert, welches das Dextrin wieder dem oberen Ende des Schachtes zuführt. Beim Durchfallen durch den Schacht wird durch einen Kompressor Luft eingeblasen, welche

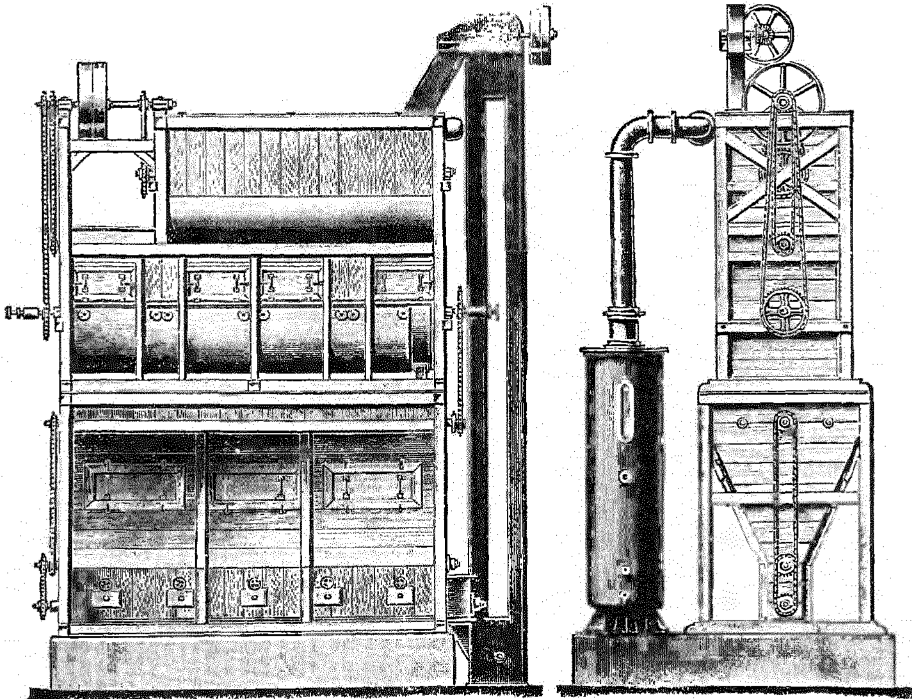


Abb. 223. Dextrinbefeuchtungsapparat von W. H. UHLAND, G. M. B H., Leipzig.

vorher durch mit einer Dampfschlange geheiztes Wasser gesaugt wurde. Da das Dextrin sich im Laufe der Befeuchtung erwärmt, wird es durch Frischluftzuführung mittels der im oberen Teil des Schachtes befindlichen Düsen gekühlt.

Einen Apparat von W. H. UHLAND, Leipzig, zeigt Abb. 223 auf S. 635. Er vereinigt in sich eine Befeuchtungs- und Mischungsanlage und ist so konstruiert, daß das Dextrin abwechselnd mit feuchter warmer Luft zusammengebracht und dann gekühlt wird. Ein an der Seite befindlicher Elevator sorgt für den Umlauf des Dextrins bis zur vollständigen Befeuchtung. Der obere Teil des Apparates dient als Maßkasten, während das befeuchtete Dextrin aus der am Boden des Unterteils liegenden Schnecke abgezogen wird.

7. Zuletzt wird das befeuchtete Dextrin noch der Sichtung unterworfen, womit der Fabrikationsprozeß beendet ist und das Dextrin als versandfertige Ware angesehen werden kann. Die Sichtung ist unumgänglich nötig, um das Dextrin von Knötchen und Grieß zu befreien. Auch wenn vor der Röstung das Mehl gesichtet wurde, ist die nachträgliche Sichtung des fertigen Dextrins erforderlich, da bei der Befeuchtung auch in den besten Apparaten geringe Mengen von Grieß entstehen, welche das Dextrin unansehnlich machen würden. Mit der Sichtung ist meistenteils auch eine gründliche Durchmischung des Dextrins verbunden, da die einzelnen Röstpfannen auch trotz größter Sorgfalt bei der Röstung nicht absolut gleichmäßig in der Farbe erhalten werden können, von der versandfertigen Ware aber eine durchaus gleichmäßige Beschaffenheit verlangt wird. Zu diesem Zweck wird das von der Befeuchtungsanlage kommende Dextrin in Silos aufgesammelt, die so eingerichtet sein können, daß sie als Mischanlage dienen. Das Dextrin fällt in eine unter den Silos befindliche Schnecke, wo es durchgemischt und durch einen Elevator wieder in Silos zurückbefördert wird.

Die Sichtmaschinen sind relativ einfache Apparate, wie sie in der Mühlenindustrie allgemein üblich sind. Es werden zwei Typen dieser Apparate unterschieden, Zentrifugalsichtmaschinen und sog. Plansichter. Eine Zentrifugalsichtmaschine zeigt Abb. 224. Sie besteht aus einem langsam rotierenden Zylinder, dessen Mantelfläche aus mit Seidengaze bespannten Rahmen besteht. Im Innern des Zylinders dreht sich in entgegengesetzter Richtung mit ziemlich hoher Tourenzahl ein Flügelwerk, welches das zu sichtende Gut mit ziemlicher Geschwindigkeit gegen die Siebe schleudert und zu gleicher Zeit auch kleinere Klümpchen zerschlägt. Der Siebzylinder befindet sich in einem hölzernen Kasten, dessen Boden nach unten konisch ausläuft. Am unteren Ende befinden sich ein oder mehrere Sackstutzen, welche gestatten, das gesichtete Material sofort in Säcke zu füllen. Die nicht durch das Sieb hindurchgehenden Grießteilchen und sonstige Verunreinigungen werden an einem Ende der Siebtrommel ausgeworfen und besonders abgesackt.

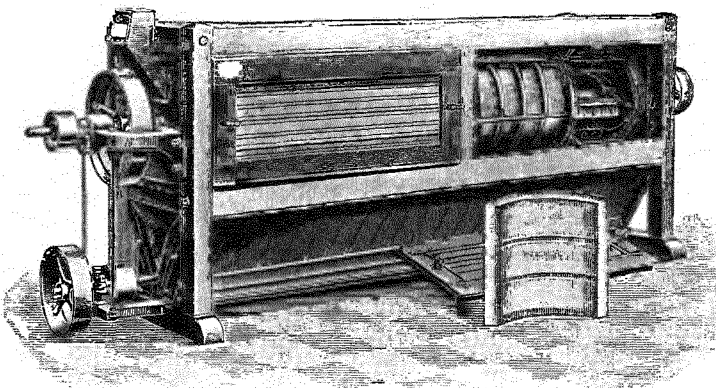


Abb. 224.
Zentrifugalsichtmaschine von W. H. UHLAND, G. M. B. H., Leipzig.

Die Plansichter, wie sie die Abb. 225 zeigt, bestehen aus mehreren übereinandergelagerten länglichen, 4eckigen Siebrahmen. Zwei solche aus über-

einandergeschichteten Rahmen bestehende Aggregate werden gewöhnlich vereinigt und sind an der Decke des Gebäudes federnd aufgehängt. Durch einen Antrieb wird das System in eine schwingende, kreisförmige, leicht rüttelnde Bewegung versetzt. Die Plansichter zeichnen sich im allgemeinen durch große Leistungsfähigkeit und sehr geringen Siebverschleiß aus.

Die von den Siebmaschinen kommenden Grieße werden meistens nochmals in besonderen Vorrichtungen, z. B. Exzelsiormühlen, zerkleinert, um daraus noch ein Produkt geringerer Qualität zu erhalten. Der auch bei dieser Vermahlung nach der Absiebung noch übrigbleibende Grieß findet meistens nur noch in Stärkezuckerfabriken zur Verkochung auf Stärkezucker Verwendung.

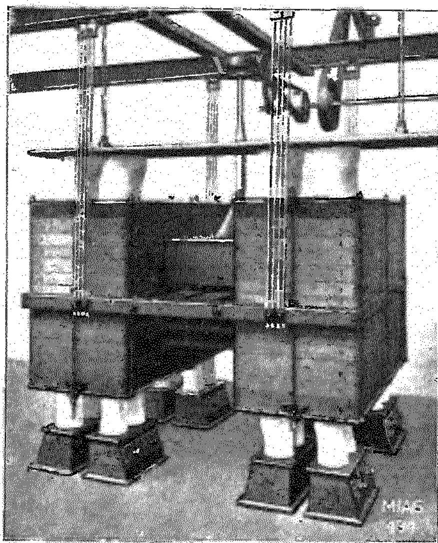


Abb. 225.
Freischwingender Klein-Plansichter der MÜHLENBAU- UND INDUSTRIE-A.-G., Berlin.

Besondere Verfahren.

In den vorherigen Abschnitten ist die Herstellung der allgemein üblichen Sorten von Dextrin beschrieben. Durch geringes Variieren der Säuregabe und verschieden lange Röstdauer lassen sich auf diese Weise Dextrine von im kalten Wasser nur ganz gering löslichem weißen Dextrin bis zum dunkelbraunen herstellen. In einzelnen Fabriken sind oder waren aber besondere Verfahren in Gebrauch, die als strenges Fabrikgeheimnis gehütet wurden, aber von dem beschriebenen Fabrikationsgange nur in unwesentlichen Punkten abweichen. In einzelnen Fällen sind diese Verfahren durch Patente geschützt und der Allgemeinheit bekanntgeworden.

Bei der ersten fabrikmäßigen Herstellung von Dextrin wurde Salpetersäure verwendet. Im Jahre 1841 wurde von den Gebrüdern HEUZE in Petite-Vilette bei Paris zur Herstellung von Dextrin auf 100 *kg* Stärkemehl 0,2 *kg* Salpetersäure, *D* 1,4, gelöst in 30 *l* Wasser, verwendet. Diese ziemlich feuchte Masse wurde zu Broten geformt und an der Luft getrocknet, sodann zerkleinert und das mehr oder weniger feine Pulver in Etagenröstöfen bei Temperaturen, die bis 120° anstiegen, geröstet.

1845 nahm PINELL ein *E. P.*, nach dem er einer Lösung von 5 *kg* Salpetersäure und 1 *kg* Salzsäure in 100 *kg* Wasser so viel Stärke zusetzte, daß ein dicker Teig entstand. Nach 2stündiger Einwirkung wurde der Teig in Behälter mit Siebböden gebracht, um das überschüssige Wasser (Sauerwasser) ablaufen zu lassen. Die Masse wurde sodann zerteilt, getrocknet und gepulvert und auf Zinkblechen in einem Röstofen den ersten Tag bei 40°, den zweiten bei 70° und den dritten bei 90° getrocknet. Das auf diese Weise vordextrinierte Produkt wurde nach dem Abkühlen nochmals gepulvert und im Ofen bei 150—160° fertig geröstet. Da das Dextrin damals hauptsächlich als Ersatz für arabisches Gummi gelten sollte, so wurde das gewonnene Dextrin mit Wasser, welches 4% Salpetersäure enthielt, zu einem Teig geknetet, dieser in 2 *cm* dicken Schichten auf Kupferbleche aufgetragen und bei 110—150° geröstet. Die abgekühlte Masse, die nunmehr glasig aussieht, wurde in unregelmäßige Stücke zerbrochen.

ST. ETIENNE & THOMAS behandelten mit salzsäurehaltigem Wasser durchfeuchtete Stärke auf einem Metallsieb mit einem Wasserdampfstrahl, bis die Masse glasig wurde. Die später getrocknete Ware diente gleichfalls als Ersatz für arabisches Gummi.

Im Jahre 1858 nahm T. A. HOFFMANN ein Patent auf ein Verfahren, nach welchem Stärkemehl oder Getreide mit der 1,5fachen Menge Wasser und 1—2% vom Materialgewicht *konz.* Schwefelsäure unter Druck 2—3h behandelt wurde. Die Säure wurde mit Kreide abgestumpft und die durch Filtration geklärte Flüssigkeit zur Gewinnung des fertigen Gummis eingedampft.

Nach einem *E. P.* aus dem Jahre 1859 von CH. O. NEILL sollte das in einem Trommelröster bei einer Temperatur von 150—160° bereits vorgeröstete Dextrin mit Salzsäuregas vollständig weiter dextriniert werden. Spätere Verbesserungen dieses Patentes von F. FIELDING-SALFORD, Lancashire, die eine Dextrinierung bei niedrigerer Temperatur erreichen wollten und die Vortrocknung in Trockenkammern bis höchsten 80° (*E. P.* 20488 [1906]) und die Weiterröstung mit Salzsäuregas bis höchstens 71° brachten (*E. P.* 22455 [1909]), haben sich nicht bewährt, da die Dextrine ungünstige Eigenschaften hatten. Es ist dies leicht dadurch zu erklären, daß die Dosierung der Salzsäure in diesem Falle sehr schwer ist.

An Stelle von Salzsäuregas empfahl im Jahre 1890, *D. R. P.* 55868, A. BERGÉ die Verwendung von Schwefligsäureanhydrid, welches in geschlossenen Gefäßen unter Bewegung des Materials bei 120–190° auf das lufttrockene Material einwirken sollte. Die Qualität des Dextrins bzw. die Wasserlöslichkeit war abhängig von Temperatur und Druck. Von BACHET und LAVALLE wurde Kohlendioxyd für diesen Zweck vorgeschlagen.

Nach einem Verfahren von A. SCHUMANN aus dem Jahre 1886, *D. R. P.* 41931 und 43146, sollte durch Kochen unter Druck ein dem arabischen Gummi ähnliches und wie dieses zu verwendendes zuckerfreies Dextrin hergestellt werden. In einem Autoklaven wurden bei 2–3 *Atm.* Druck 100 *kg* Stärke mit 500 *kg* Wasser und 0,5 *kg* Säure (Schwefelsäure oder Salpetersäure) gekocht, bis die Masse dünnflüssig war, sodann wurde neutralisiert und neuerdings bei 3–5 *Atm.* gekocht. Die Lösung wurde zur Entfärbung über Knochenkohle filtriert und zuerst in offenen Apparaten und zuletzt in einem Vakuum auf 40° *Bé* oder in Kesseln mit Dampfmantel unter ständigem Rühren zur Trockne eingedampft. An Stelle der ersten Kochung konnte auch eine 24stündige Einwirkung der Säure bei normaler Temperatur treten, wodurch die Stärke in lösliche Stärke übergeführt wurde. Die Säure wurde dann ausgewaschen, und die Stärke konnte sodann durch Erhitzen mit oder ohne Druck in Lösung übergeführt werden.

Nach dem *D. R. P.* 43772 [1887] desselben Erfinders läßt sich ein rein weißes, fast vollständig geruch- und geschmackloses Dextrin dadurch herstellen, daß Stärke, welche mit 1% Säure aufgeschlossen wurde, nach dem Auswaschen der Säure mit ½% einer gesättigten schwefligen Säure und 400–500 Tl. Wasser bei einem Druck von 4 *Atm.* so lange gekocht wird, bis sich Spuren von Glucose zeigen. Die Lösung wird filtriert, sodann auf 150–160° erhitzt und fertig eingedampft.

Alle diese Verfahren, die darauf hinzielten, ein dem Gummi arabicum ähnliches Produkt zu machen, sind verhältnismäßig umständlich und verloren ihren Zweck, als sich für das Dextrin von der Verwendung des arabischen Gummis abweichende Verwendungsmöglichkeiten boten.

Auch andere Säuren als die schon genannten sind zur Präparierung des Stärkemehles vorgeschlagen worden. So von FR. ANTHON Kieselfluorwasserstoffsäure, von POCHIN & WOLLEY (1858) Milchsäure, von O. FIRINUS Oxalsäure. Doch hat die Verwendung dieser Säuren keine besondere Bedeutung erlangt.

Viel besprochen wurde ein Patent von H. WULKAN und R. NEUMANN, Budapest (*Ö. P.* 44009 [1910] und *A. P.* 993 011 [1911]), welches darauf beruhte, daß nur 6–8% der gesamten zur Dextrinierung vorgesehenen Stärke mit 0,3–5% der konzentrierten und zu dem Zweck sodann verdünnten Säure zu einem verhältnismäßig trockenen Pulver angerührt wurden, welches sodann der übrigen Stärke zugesetzt wurde. Die so präparierte Stärke kann nach dem Patent sofort dem Röstprozeß unterzogen werden.

Nach dem gleichen Prinzip und mit derselben Apparatur, wie sie WULKAN verwendet, arbeitet ein Verfahren „Zur Herstellung eines nicht hygroskopischen Dextrins in ununterbrochenem Betriebe", welches von H. TH. BÖHME A. G., Chemnitz, ausgearbeitet ist (*D. R. P.* 252 827 [1912]) und der DEXTRIN-AUTOMATGESELLSCHAFT in Wien (*D. R. P.* 286 362 [1912]). Abb. 226 zeigt diesen Apparat, den sog. „WULKANschen Dextrinautomat". Die Arbeit mit ihm gestaltet sich folgendermaßen: Aus den Mischbottichen a und a_1, welche abwechselnd benutzt werden, wird die präparierte Stärke nach dem Fülltrichter b entleert, wird von dort durch die Schnecke c dem Quetschenwalzenpaar d und d_1 zugeführt und fällt sodann in den Röstapparat. Der Röstkessel wird mit Hilfe eines Dampfmantels beheizt. Das fertige Dextrin wird kontinuierlich durch die Öffnung h entleert, während zu gleicher Zeit durch das Walzenpaar neu präparierte Stärke zugeführt wird.

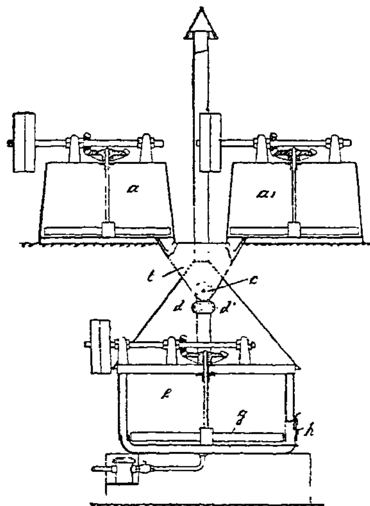


Abb. 226. Dextrinautomat von WULKAN.

Dieses Verfahren, welches auf die Vortrocknung und die vorherige Sichtung der präparierten Stärke verzichtet und außerdem nur eine mangelhafte Ansäuerung aller Stärkekörner bewirken kann, wurde von einzelnen Seiten recht empfohlen, hauptsächlich wohl dort, wo es sich um nicht hochwertige Dextrine handelt. So schreibt z. B. PAROW in seinem Bericht: „Die Stärkeindustrie der Vereinigten Staaten von Nordamerika" (*Ztschr. Spiritusind.* **1913**, 1–11), daß der Apparat sich dort bewährt haben soll. Besonders wurde von den Herstellern der Apparat den Konsumenten des Dextrins, den Appreturanstalten, Druckereien u. s. w. zur Selbstherstellung des erforderlichen Dextrins empfohlen, hat jedoch im allgemeinen nur wenig Anwendung gefunden, bzw. wurde die Fabrikation mit diesem Apparat bald eingestellt, so daß dem Apparat heute eigentlich nur noch geschichtliches Interesse zukommt. In etwas abgeänderter Form mag er wohl auch heute noch für besondere Zwecke brauchbar sein. Einer sehr abfälligen Kritik wurde er von ROSSMANN (*Ztschr. Spiritusind.* **1914** Nr. 41, 42) unterzogen.

Durch *D. R. P.* 79326 wurde von C. PIEPER, Berlin, im Jahre 1894 ein Verfahren geschützt, nach welchem lufttrockenes Stärkemehl oder auch mit Salzsäure gesäuertes Stärkemehl während des Röstprozesses mit Ozon oder ozonhaltiger Luft behandelt wurde. Der Vorteil des Verfahrens soll in Geruch- und Geschmacklosigkeit sowie hellerer Färbung des erhaltenen Produktes bestehen.

Nach einem *E. P.* 20484 von CH. HARWEY soll präparierte Stärke, welche ev. noch mit Salzlösung versetzt wurde, nach feiner Verteilung in eigens konstruierten Behältern dem elektrischen Strom ausgesetzt werden. Hierbei sollen sich unter besonderen Bedingungen Abbauprodukte der Stärke, von der löslichen Stärke bis zum Dextrin, bilden.

Nach dem *D. R. P.* 456841 [1927] von K. PERL und F. STEINITZER wird zur Erzeugung von Dextrin der Stärke außer der Säure noch ein Metallsalz zugesetzt. So werden z. B. 100 *kg* Kartoffelstärke mit 150 *cm*³ *konz. HCl* und 20 *g* Manganchlorür in 5 *l* Wasser vermischt, worauf in üblicher Weise getrocknet wird. Auf diese Art soll es gelingen, die Dextrinierung zu beschleunigen und bei niedrigen Temperaturen durchzuführen. Nach diesem Verfahren wird ein weißes Dextrin von sehr hoher, fast absoluter Kaltwasserlöslichkeit erhalten.

In neuerer Zeit haben einige Verfahren zur Herstellung von Dextrin auf flüssigem Wege Bedeutung erlangt. So lassen sich Stärkekleister durch Zusatz von Aktivin, Bd. **I**, 192, hergestellt von der Chemischen Fabrik Pyrgoss, in Dextrin überführen. Ein anderes Verfahren benutzt hierzu ein von der *I. G.* hergestelltes Enzym, die Biolase (s. d. Bd. **II**, 394).

Nach dem Verfahren von E. STERN, Berlin, ausgelegt am 7. April 1927, wird angefeuchtete Stärke mit Diastase oder diastasehaltigen Lösungen bei Temperaturen, die nahe an der Abtötungstemperatur der Diastase liegen, behandelt. Auch zu diesen Verfahren muß bemerkt werden, daß sie zur technischen Herstellung von Dextrin im Großbetriebe, vielleicht abgesehen von Betrieben, die sich mit der Herstellung von fertigen Kleistern befassen, eine Bedeutung nicht erlangt haben, aber in der dextrinverarbeitenden Industrie, wie z. B. Appreturanstalten, Eingang gefunden haben.

Auch der Stärke isomere Kohlehydrate, wie z. B. Cellulose, wurden zur Herstellung von Dextrin oder dextrinähnlichen Stoffen herangezogen. Doch ist bis jetzt eine größere Verwendung der daraus gewonnenen Produkte nicht bekanntgeworden. Immerhin soll der Vollständigkeit halber auf einige dieser Verfahren hingewiesen werden.

Nach dem *E. P.* 12241 [1900] von P. MAGNIER und P. BRANGIER werden Holz, Holzspäne, Holzfasern, Sägespäne oder ähnliche Substanzen mit schwefel- oder phosphorsäurehaltigem Wasser so lange bei 100° behandelt, bis man Dextrin nachweisen kann, darauf wird das Gemisch noch einige Zeit in einem Konvertor auf 155° erhitzt.

Nach *A. P.* 755930 [1904] von G. REYNAUD wird Torf mit der doppelten Menge Wasser in einem Konvertor 2ʰ bei 160–200° erhitzt, wobei sich die Cellulose in Achroodextrin verwandelt.

Handelsformen und Verwendung. Die auf trocknem Wege durch Rösten hergestellten Dextrine haben noch die Form der Stärke, aus welcher sie hergestellt sind. Es läßt sich daher unter dem Mikroskop, wenn man das Pulver mit Alkohol benetzt (Wasser darf infolge der Löslichkeit des Dextrins nicht angewandt werden), noch genau feststellen, aus welcher Stärke das Dextrin erzeugt wurde. Die Farbe des Dextrins schwankt zwischen reinem Weiß bis zum dunkeln Gelb. Eine graue Farbe deutet im allgemeinen auf die Verwendung von minderwertiger Stärke hin. Die auf flüssigem Wege hergestellten Dextrine kommen entweder als dickflüssige Kleister unter dem Namen: Pflanzenleim, Dextrinsirup oder Gummisirup, in den Handel oder werden vorher getrocknet und bilden dann glasige amorphe, stückige oder körnige Massen.

Die durch Rösten hergestellten Dextrine führen Bezeichnungen, welche mindestens schon die Stärkeart, aus der sie hergestellt werden, erkennen lassen. Die ohne Verwendung von Säure hergestellten Röstdextrine aus Kartoffelstärke heißen Röstgummi, Leiogomme und Leiocome, die aus Maisstärke British Gum, die aus Weizenstärke bereiteten heißen Amidine, Amidon grillé oder Amidon brulé. Die aus Kartoffelstärke hergestellten Säuredextrine sind in Deutschland im allgemeinen unter dem Namen Dextrin bekannt und werden höchstens noch unter Zusatz der Farbenbezeichnung unter diesem Namen gehandelt.

Unter dem Namen Krystallgummi, Dampfgummi, ist ein Produkt bekannt, welches das arabische Gummi ersetzen soll. Dieses Produkt, welches früher nach KRIEGER

unter der Bezeichnung „american Gum" aus Maisdextrin hergestellt wurde, wird heute aus den verschiedenen Dextrinen erzeugt. Das Dextrin wird mit Wasser zu einer Lösung von 20° *Bé* angerührt, diese mechanisch filtriert, über Knochenkohle entfärbt und sodann zur Sirupkonsistenz eingedickt. Der Sirup wird auf glattes Gewebe, welches auf Holzrahmen gespannt ist, in einem staubfreien Trockenraum getrocknet. Die erhaltene spröde Masse wird zur gewünschten Korngröße zerkleinert und ist in ihrem Äußeren dem arabischen Gummi sehr ähnlich. Auch sonst zeichnen sich diese Produkte durch besondere Reinheit und Geruchlosigkeit aus. In ihren äußeren Eigenschaften spiegeln die Dextrine die Eigenschaften der Stärkesorten, aus denen sie hergestellt wurden, wieder. So zeigt z. B. das Kartoffeldextrin einen schönen Glanz, der auf die Großkörnigkeit der Kartoffelstärke zurückzuführen ist, während Maisdextrin infolge der Kleinheit der Stärkekörner ein stumpfes Aussehen zeigt. Auch zeichnet sich das Kartoffeldextrin durch einen körnigen Griff aus, den es ebenfalls den großen Körnern der Kartoffelstärke verdankt. Je geringwertiger die zur Herstellung des Dextrins benutzte Kartoffelstärke war, umso geringer ist der Glanz und die „Griffigkeit" des Dextrins.

Alle Dextrine reagieren sauer. Einmal rührt diese Reaktion schon von der sauren Reaktion der Kartoffelstärke gegen Phenolphthalein her, sodann spielt bei gelbem Dextrin die Anwesenheit von Röstprodukten eine bedeutende Rolle.

Nach PAROW hat sich die vollständige Analyse eines Handelsdextrins auf Ermittlung folgender Faktoren zu erstrecken: Wassergehalt, Asche- und Sandgehalt, Acidität, Löslichkeit im kalten und heißen Wasser, Gehalt an Dextrin und Zucker; auch ist die Haltbarkeit und Konsistenz sowie die Viscosität der Lösung zu untersuchen. Auch die Jodreaktion kann Anhaltspunkte für die Beurteilung des Dextrins geben. In vielen Fällen wird sich die Brauchbarkeit des Dextrins aber erst durch Ausprobieren für jeden besonderen Zweck feststellen lassen, so z. B. durch Probezeugdrucke bei der Verwendung als Verdickung für Farben (s. Druckerei Bd. **III**, 770).

Die Verwendung des Dextrins ist äußerst vielseitig, da es nicht nur, wie früher ausschließlich, natürliche Gummiarten in vielen Fällen ersetzen soll, sondern auch infolge seiner besonderen Eigenschaften sich andere Verwendungszwecke erobert hat. Es dient als Kleb-, Steif- und Verdickungsmittel (s. Appretur, Bd. **I**, 552) und wird zu diesem Zweck in der Appretur von Geweben und im Zeugdruck (s. Druckerei) gebraucht. So finden z. B. die weißen Dextrine, besonders aber die in kaltem Wasser schwach löslichen, welche der Stärke noch sehr nahe stehen, als Schlichte- und Appreturmittel in Fabriken und Wäschereien, besonders für feine Gewebe, Spitzen, Gardinen, Seiden, Blusen, Schürzen, Waschkleider und zum Warmstärken im Haushalt Verwendung. Sonst werden die Dextrine angewendet zum Glasieren von Kartons und Papier, beim Tapetendruck und in der Buntfabrikation, zum Verdicken von Tinte und Farben, bei der Filzbereitung, zur Herstellung von Buchdruckerwalzen und Tupfballen und zur Zündholzfabrikation. Außerdem findet das Dextrin ausgedehnte Verwendung als Klebstoff, zur Herstellung gummierter Papiere, zum Gummieren von Briefumschlägen und Marken. Die Dextrine werden außerdem in Mischung mit anderen Substanzen benutzt zur Herstellung von Kaltleimen, Klebstoffen und vielen Klebstoffspezialitäten.

Analytisches: Die quantitative Bestimmung der Dextrine erfolgt genau wie die der Stärke durch Hydrolyse mit Salzsäure, wobei sie in Dextrose umgewandelt werden und der so entstandene Zucker nach bekannten Methoden leicht bestimmt werden kann. Man wendet zur Bestimmung zweckmäßig so viel Dextrin an, daß die fertiggestellte Lösung nach der Inversion nicht mehr als 1% Dextrose enthält. Die Inversion wird durch 3stündiges Erhitzen von 200 cm^3 der Dextrinlösung mit 15–20 cm^3 Salzsäure vom *spez. Gew.* 1,125 im kochenden Wasserbad bewirkt. Nach dem Abkühlen wird mit Natronlauge bis zu fast neutraler Reaktion neutralisiert und auf das gewünschte Volumen gebracht.

Die Bestimmung der Dextrose, aus der sich sodann der Dextringehalt durch Multiplikation mit 0,90 ergibt, kann nach verschiedenen Methoden vorgenommen werden; gewichtsanalytisch nach MEISSEL-ALLIHN mit FEHLINGscher Lösung; maßanalytisch kann die Bestimmung nach der Methode von SOXHLET-WICHELHAUS, Der Stärkezucker 204, BERTRAND (*Bull. Soc. chim. France* 35, 1285) oder WILLSTÄTTER und SCHUDEL, *B.* **51**, 780, ausgeführt werden.

Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung nach MEISSEL-ALLIHN gibt man zu einer bestimmten Menge FEHLINGscher Lösung ein bestimmtes Quantum der Zuckerlösung, filtriert das ausgeschiedene Kupferoxydul ab, wägt es und berechnet daraus den Dextrosegehalt. Bei der maßanalytischen Methode

nach SOXHLET läßt man zur FEHLINGschen Lösung, deren Wirkungswert man kennt, soviel Zuckerlösung zufließen, bis alles Kupfersulfat in Kupferoxydul umgewandelt ist. Den Endpunkt der Reaktion erkennt man durch die Prüfung mit einer mit Essigsäure angesäuerten Ferrocyankaliumlösung. Nach BERTRAND wird durch das ausgeschiedene Kupferoxydul Ferrisulfatlösung reduziert und die reduzierte Menge mit Kaliumpermanganat gemessen. Bei der Methode nach WILLSTÄTTER und SCHUDEL wird zu der alkalisch gemachten Zuckerlösung in der Kälte Jodlösung zugegeben, nach kurzer Einwirkung (10') wird angesäuert und die überschüssige Jodlösung mit Thiosulfat zurücktitriert.

Handelt es sich darum, in einem Dextrin den Zuckergehalt festzustellen, so wendet man so viel Dextrin an, daß die entstandene Lösung gleichfalls einem Gehalt von etwa 1% Dextrose entspricht. Da die handelsüblichen Dextrine einen Zuckergehalt von 2–5% haben, so muß man also im allgemeinen eine Lösung von etwa 30 *g* zu 100 *cm*³ anwenden. In dieser Lösung bestimmt man den Dextrosegehalt nach den genannten Methoden, ohne natürlich die Inversion vorzunehmen. Interessant ist dabei, daß die Zuckerbestimmung nach der Methode von WILLSTÄTTER und SCHUDEL etwa die doppelte Menge Zucker anzeigt, wie die Bestimmung mit Hilfe der FEHLINGschen Lösung. Da die Dextrine schon selbst Aldehydcharakter haben, so ist natürlich nicht zu erwarten, daß diese Methoden den wahren Dextrosegehalt eines Dextrins anzeigen, sondern es wird dadurch das Reduktionsvermögen eines Dextrins, als Dextrose berechnet, ausgedrückt.

Die Trennung der Dextrine von Zuckerarten ist möglich durch die Unlöslichkeit der Dextrine in hochprozentigem Alkohol. Sie kann auch erfolgen durch Vergärung des Zuckers mit besonderen Heferassen, welche Dextrine nicht angreifen.

Die Trennung der Dextrine von Stärke ist dagegen schwieriger, da verschiedene Dextrine in kaltem Wasser nicht oder nur sehr schwer löslich sind, so daß in diesem Falle die Bestimmung von Stärke neben Dextrin durchaus unmöglich ist. Ist dagegen das Dextrin in kaltem Wasser leicht löslich, so läßt sich der Stärkegehalt verhältnismäßig einfach durch Abfiltrieren, Trocknen und Zurückwägen des Rückstandes auf dem Filter ermitteln.

Zur Charakterisierung der weißen Dextrine wird meistens ihre Löslichkeit in kaltem Wasser herangezogen. Die Bestimmung der Löslichkeit kann auf mehrfache Weise erfolgen. Entweder man nimmt eine bestimmte Menge des Dextrins, behandelt es mit einem abgemessenen Volumen Wasser von bestimmter Temperatur, filtriert, trocknet den Rückstand und wägt ihn zurück. Doch ist diese Methode umständlich und zeitraubend und daher für den Betrieb nicht geeignet. Eine zweite einfachere ist, daß man den gelösten Anteil des Filtrates bestimmt. Am genauesten geschieht dies durch Eindampfen und Wägen des Verdampfungsrückstandes eines aliquoten Teiles der Lösung. Doch ist auch diese Methode noch ziemlich zeitraubend, muß aber stets benutzt werden, um als Grundlage für die folgenden schnellen Methoden zu dienen.

Man bestimmt das *spez. Gew.* des Filtrates im Pyknometer und ermittelt den Trockensubstanzgehalt durch Eindampfen. So kann man sich mit Hilfe verschiedener Dextrine eine Tabelle herstellen, aus der man aus dem *spez. Gew.* der wässerigen Lösung auf die Löslichkeit des Dextrins schließen kann. Die Bestimmung des *spez. Gew.* muß mit äußerst genauem Pyknometer erfolgen, da sonst infolge der manchmal recht verdünnten Lösungen große Fehler eintreten könnten. Eine Prüfung mit dem Aräometer ist für diese Bestimmung zu ungenau. Am exaktesten und elegantesten erfolgt die Untersuchung auf optischem Wege, u. zw. am besten mit dem Interferometer von LOEWE, welches von CARL ZEISS, Jena, hergestellt wird. Auch hier eicht man sich das Instrument durch vorherige gewichtsanalytische Bestimmungen, ist jedoch sodann in der Lage, in kurzer Zeit eine große Reihe von Bestimmungen auszuführen, was für den Betrieb von großer Bedeutung ist.

Die Bestimmung der Löslichkeit der weißen Dextrine erfolgt daher am besten auf folgende Weise: 10 *g* Dextrin werden in einem Becherglas mit 500 *cm*³ Wasser von 17,5° übergossen und unter Umrühren, wobei bei hochlöslichen Dextrinen die auftretenden Klümpchen zerdrückt werden müssen, 10' lang stehen gelassen. Man hat darauf zu achten, daß die Temperatur während dieser Zeit nicht ansteigt. Sodann wird die Lösung durch ein Faltenfilter filtriert. Von dem klaren Filtrat werden 50 *cm*³ in einem abgewogenen Gläschen vorsichtig verdampft. Das Eintrocknen nimmt man bei möglichst gelinder Temperatur vor, am besten im Vakuum-Trockenschrank, um ein Zersetzen des Dextrins zu vermeiden. Zu gleicher Zeit wird von dieser Lösung entweder das *spez. Gew.* bestimmt oder der Brechungsexponent dieser Lösung, ausgedrückt in Trommelteilen des Interferometers, abgelesen. Hat man sich einmal eine Tabelle hergestellt, so ist es leicht, jederzeit die Löslichkeit eines Dextrins zu bestimmen. Benutzt man zum Auflösen des Dextrins Wasser von anderer Temperatur als 17,5°, so ist für je 1° Temperaturdifferenz eine Korrektur von ± 2% Löslichkeit anzubringen.

Zur reinen qualitativen Prüfung genügt schon das Aufkochen einer 10%igen Dextrinlösung (1 *g* Dextrin + 9 *cm*³ Wasser) im Reagensglas und Prüfen der daraus entstandenen Lösung, ob sie dick- oder dünnflüssig ist. Auch aus 1 Tl. Dextrin und 1 Tl. Wasser in kochendem Wasserbade hergestellte Kleister geben Aufschluß über die Eigenschaften der Dextrine, da hochlösliche Dextrine nach dem Erkalten und mehrtägigem Stehen geschmeidigere und flüssigere Kleister geben als schwachlösliche.

Die Prüfung der gelben Dextrine erstreckt sich auf Feststellung der Farbe, der Löslichkeit, der Jodreaktion und des Dextrinierungsgrades. Gelbes Dextrin soll im allgemeinen vollkommen löslich sein; doch kommt es bei unvollkommenen Fabrikationseinrichtungen vor, daß die Stärke bei der Dextrinierung nicht voll aufgeschlossen wird. Auch ist bei einigen wenigen Spezialsorten ein mehr oder weniger großer Anteil von in kaltem Wasser unlöslichen Produkten erwünscht. Die Bestimmung des unlöslichen Anteiles erfolgt am zweckmäßigsten so, daß man das Dextrin in kaltem Wasser, am besten von 17,5°, unter gutem Aufrühren löst, die Lösung durch ein gewogenes Filter filtriert und den Rückstand zurückwägt.

Gut aufgeschlossene gelbe Dextrine zeigen in verdünnter, etwa 1%iger Lösung nach Zugabe von wenigen Tropfen $n/_{10}$-Jodlösung im allgemeinen keine oder nur eine schwach rötliche Jodreaktion.

Bei ganz hellblonden und auch bei nicht ganz klar löslichen gelben Dextrinen kann eine rot- bis blau-violette Jodreaktion auftreten.

Der Dextrinierungsgrad, d. h. der Grad des Abbaues der Stärkesubstanz, läßt sich am besten viscosimetrisch verfolgen, indem man eine Dextrinlösung, hergestellt aus 1 Tl. absolut trocknem Dextrin und 2 Tl. Wasser in der Wärme, bei 20° viscosimetrisch untersucht. Stark abgebaute Dextrine zeigen niedrige Viscositätszahlen, wogegen weniger abgebaute Dextrine höhere Viscositätszahlen zeigen. Das Nachdickungsvermögen (Ergiebigkeit) läßt sich entweder durch viscosimetrische Messungen der genannten Lösung nach 1, 2 oder noch mehr Tage langem Stehen bestimmen und in Zahlen ausdrücken, oder man vergleicht Kleister, die aus 1 Tl. Dextrin und 1 Tl. Wasser im Wasserbade hergestellt werden. Im allgemeinen ist die Nachdickung der Dextrine von der Anfangsviscosität abhängig. Die viscosimetrische Untersuchung kann in allen gebräuchlichen Viscosimetern erfolgen.

Bei allen Dextrinen wird außerdem noch der Sand-, Säure- und Zuckergehalt sowie die Reinheit des Dextrins bestimmt. Der Zuckergehalt schwankt je nach der Herstellungsart und der angewandten Säuremenge und beträgt bei weißen Dextrinen etwa 3% und darüber, bei gelben Dextrinen zwischen 2 und 3%; doch kommen bei den im Handel befindlichen Dextrinen größere Schwankungen des Zuckergehaltes vor. Der Säuregehalt des Dextrins ist abhängig von der ursprünglichen Säuregabe bei der Einsäuerung und von der Röstungsart. Auch ungesäuerte Röstdextrine haben einen ziemlich hohen Säuregehalt, da bei der Röstung saure Produkte entstehen. Im allgemeinen haben dunkle Dextrine bei gleicher Einsäuerung einen höheren Säuregehalt als helle. Der Sandgehalt hängt ab von dem Sandgehalt des verwendeten Mehles und soll nach deutschen Normen 0,12% nicht übersteigen. Die Reinheit des Dextrins hängt ab von der Qualität der Stärke und der Arbeitsweise, da bei schlechter Arbeit auch das beste Rohmaterial verdorben werden kann. Auf Reinheit wird das Dextrin durch Auflösen und durch Bestimmung der Stippenzahl untersucht. Die Stippenzahl bestimmt man dadurch, daß man ein Dextrin unter einer Glasplatte ausbreitet und die mit bloßem Auge sichtbaren auf einer bestimmten Fläche vorhandenen Unreinigkeiten zählt. Die Stippenzahl wird auf das Quadratdezimeter berechnet.

Vom Verband der Dextrinfabriken Deutschlands sind Richtlinien ausgearbeitet worden, nach denen die Qualität der Kartoffeldextrine beurteilt wird. Es werden bei den Dextrinen zwei Hauptqualitäten unterschieden, prima und superior, je nach der Art des benutzten Kartoffelmehles. Die Normen, welche wir im folgenden wiedergeben, gelten sowohl für weiße als auch gelbe Dextrine. Die weißen Dextrine weichen nur in der Kaltwasserlöslichkeit von den gelben Dextrinen ab.

Richtlinien zur Beurteilung von Dextrin.

Art:	*a)* Prima	*b)* Superior
Verwendetes Mehl:	prima Kartoffelmehl	superior und hochfeines Kartoffelmehl
Farbe:	weiß und gelb	rein weiß und bis rein gelb glänzend
Stippen:	200 auf 1 dm^2	75 auf 1 dm^2
Schmutzprobe:	Die in heißem Wasser unlöslichen Bestandteile (einschließlich Sand) sollen betragen:	
	nicht über 0,16%	nicht über 0,10%
Aschengehalt:	nicht über 0,50%	nicht über 0,30%
Sandgehalt:	nicht über 0,12%	nicht über 0,08%
Chemische Reinheit:	Für Papier und Textilfasern schädliche Stoffe (wie freies Chlor, freies Alkali u.s.w.) sowie Metalle dürfen nicht vorhanden sein. Für Superior darf Säure nur in ganz geringen Mengen nachweisbar sein.	
Säuregehalt:	100 *g* Dextrin dürfen bei Verwendung des Indicators: „Neutrales Lackmuspapier“ von n-Natronlauge verbrauchen:	
	nicht über 8 cm^3	nicht über 6 cm^3
Wassergehalt:	9–11% Gewichtsverlust bei 105° (4 h Trockenzeit).	
Dextrosegehalt:	nicht über 5%	nicht über 4%
	(Für Spezialdextrine kann ein niedrigerer Dextrosegehalt gefordert werden.)	
Mikroskopische Prüfung:	Größe der Stärkekörner entsprechend:	
	prima Stärke	superior und hochfeine Stärke
Löslichkeit in kaltem Wasser:	bei gelbem Dextrin mindestens 97%	mindestens 99%

Vorstehende Beurteilung gilt für Dextrin in normaler Beschaffenheit. Werden besondere Anforderungen des Käufers gestellt, so fallen die entsprechenden Produkte unter den Begriff „Spezial-Dextrine“.

Wirtschaftliches: Die Erzeugung von Dextrin in Deutschland ist stark abhängig von der Kartoffelernte. Ebenso schwanken die Preise mit den Preisen der Kartoffeln. Während vor dem Kriege sowohl in der Erzeugung als auch in dem Preise eine verhältnismäßige Stetigkeit herrschte, sind in der Nachkriegszeit große Schwankungen eingetreten, hauptsächlich hervorgerufen durch den Verlust der kartoffelerzeugenden Ostprovinzen. Die Preise für superior Stärke und Dextrin betrugen

Jahr	Superior Stärke RM.	Dextrin RM.	Jahr	Superior Stärke RM.	Dextrin RM.
1910	20,80	26,94	1924/25	35,70	50,35
1911	24,10	30,02	1925/26	28,55	45,74
1912	30,10	36,80	1926/27	44,48	58,76

Die Preise der Jahre nach dem Kriege sind Durchschnittspreise, zusammengestellt aus den Marktberichten der Fa DEUTSCHE STÄRKEVERKAUFSGENOSSENSCHAFT m. b. H., Berlin.

Der Preisunterschied zwischen Rohmaterial und fertiger Ware betrug in der Vorkriegszeit etwa 6,— RM. je 100 *kg*, in der Nachkriegszeit etwa 15,— RM. je 100 *kg*.

Die Jahreserzeugung von Dextrin, welche im Jahre 1903/04 etwa 275 000 *dz* ausmachte und im Jahre 1912/13 und 1913/14 sich etwa auf 300 000 *dz* belief, zeigte in der Nachkriegszeit folgende Werte:

Jahr	*dz*	Jahr	*dz*
1921/22	120 000	1924/25	175 000
1922/23	112 000	1925/26	150 000
1923/24	70 000	1926/27	175 000

Diese Zahlen sind dem Kalender für die landwirtschaftlichen Gewerbe, Jahrgang 1928, entnommen.

Der Außenhandel Deutschlands in Dextrin zeigte in den letzten drei Nachkriegsjahren folgendes Bild:

Einfuhr		Ausfuhr	
Jahr	*dz*	Jahr	*dz*
1925	1 896	1925	32 467
1926	1 543	1926	23 323
1927	31 589	1927	24 013

Literatur: A Comprehensive Survey of Starch Chemistry compiled and edited by ROB. P. WALTON. Book Departement. The Chemical Catalog Co. New York 1928. Enthält eine vorzügliche Zusammenstellung aller Arbeiten und sonstiger Veröffentlichungen über Dextrin und Stärke. *Wolff.*

Dextrose s. Stärkezucker.

Diacetonalkohol, 2-Methyl-pentanol-(2)-on-(4), (Pyranton A [*I. G.*]), $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, ist eine farblose, praktisch geruchlose Flüssigkeit. *Kp* 163,5—164,5°; Kp_{35} 77—80°; D^{25} 0,9306. Das technische Produkt siedet bei 160°, hat *D* 0,916—0,922 und enthält häufig 10—15% Aceton. Diacetonalkohol ist mit Wasser, Alkohol und Äther mischbar. Er entsteht durch Selbstkondensation von Aceton bei der Einwirkung von Alkalien, wie Natronlauge, Calciumhydroxyd u. s. w. Sobald 14% Acetonalkohol entstanden sind, macht die Reaktion halt, indem sich ein Gleichgewicht zwischen Aceton und dem Alkohol einstellt.

Man schüttelt z. B. 100 Tl. Aceton mit 20 Tl. Ätznatron unter Zusatz von etwas Wasser 2 Tage bei Zimmertemperatur, läßt dann 2 Tage bei starker Kälte stehen, übersättigt unter Kühlung mit Kohlendioxyd, filtriert und entfernt das unveränderte Aceton durch Erwärmen auf dem Wasserbade (KUSTER und HEBERLEIN, *Ztschr. anorgan. Chem.* **43**, 67 [1905]; vgl. K. KOELICHEN, *Ztschr. physikal. Chem.* **33**, 130 [1900]; H. HAMMARSTEN, *A.* **421**, 315 [1920]). Man schüttelt Aceton 1—2 h bei 5° mit feinverteiltem Calciumhydroxyd, filtriert und destilliert unverändertes Aceton ab. Will man das Reaktionsprodukt destillieren, so muß der Katalysator sorgfältigst vorher entfernt werden, weil sonst bei der Destillation Zersetzung eintritt (COMMERCIAL SOLVENTS CORP., *A. P.* 1 550 792; s. auch HOFFMANN, *Journ. Amer. chem. Soc.* **31**, 723 [1905]).

Diacetonalkohol findet als ausgezeichnetes Lösungsmittel für Nitrocellulose bei der Herstellung von Lacken Verwendung (H. S. GARLICK, Industrial Chemist and Chemical Manufacturer **2**, 499 [1926]; s. auch St. P. LOVELL, *Chem. metallurg. Engin.* **28**, 715 [1923]). Er kann leicht durch Erhitzen mit etwas *konz.* Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd, Zinkchlorid (KOHN, *D. R. P.* 208 635; vgl. HEINTZ, *A.* **178**, 351 [1875]) oder wässeriger Salzsäure (ALCO DEO COMP., Wallington, New Jersey, *A. P.* 1 474 035) in Mesityloxyd, $(CH_3)_2C:CH \cdot CO \cdot CH_3$, übergeführt werden. *G. Cohn.*

Diacetylmorphin s. Heroin.

Diafor (Dr. SCHÜTZ & CO, Bonn) ist eine Kombination von Acetylsalicylsäure und Harnstoff, hergestellt nach *D. R. P.* 274 046 durch Eindampfen der alkoholischen Lösung der Komponenten. Weißes, schwach saures Pulver, schwer löslich in Wasser. Anwendung als Salicylpräparat. *Dohrn.*

Dial (*Ciba*), Diallylbarbitursäure, Diallylmalonylharnstoff ist ein Schlafmittel und Sedativum. Es wird dargestellt nach *D. R. P.* 268 158 durch Behandeln der Barbitursäure oder ihrer Salze mit Allylhalogeniden.

$$\begin{matrix} C_3H_5 \\ C_3H_5 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO \cdot HN \\ CO \cdot HN \end{matrix} > CO$$

Weiße, in Wasser schwer, in Alkalien leicht lösliche Krystallblättchen. Tabletten zu 0,1 *g*. Dial wirkt 3—5 mal stärker als Veronal (Diäthylbarbitursäure) und 2—3 mal stärker als Luminal (Phenyläthylbarbitursäure). 10%ige wässerige Lösung nach *Schw. P.* 105 840 dargestellt durch Zusatz von Monäthylharnstoff und Urethan (Tropfen und Ampullen zu 2 cm^3). *Dohrn.*

Dialacetin (*Ciba*), Kombination von 0,1 *g* Dial mit 0,25 *g* p-Acetylaminophenolallyläther (*D. R. P.* 310967 und 332204). Anwendung: Sedativum, Analgeticum, Hypnoticum. Tabletten. *Dohrn.*

Dialon, ENGELHARDTS Diachylon-Wundpuder (K. ENGELHARDT, Frankfurt a. M.), ein Einstreumittel, enthielt 3 % gepulvertes Bleipflaster, 4 % Borsäure und etwa 93 % Stärke, soll jetzt kein Bleipflaster mehr enthalten, sondern statt dessen Thymol. *Dohrn.*

Dialyse. Die auf die Verschiedenheit im Diffussionsvermögen durch Membranen gegründete Methode zur Trennung der Kolloide von beigemengten Krystalloiden bezeichnet man nach TH. GRAHAM als Dialyse. Praktisch wird man sich immer dieses Verfahrens bedienen, wenn man eine kolloide Lösung als solche erkennen oder wenn man sie von krystalloiden Verunreinigungen befreien will. Mit ihr verwandt ist die Elektrodialyse (s. d.), bei der die Abwanderung der Elektrolyte durch ein angelegtes elektrisches Potential unterstützt wird. Der zur Durchführung der Dialyse von TH. GRAHAM angegebene Apparat ist sehr einfach.

Ein zylindrischer Ring aus Hartgummi oder Glas wird mit einer Membran aus Pergamentpapier oder Kollodium derart versehen, daß man die Membran um den Reif legt und mittels eines Bindfadens festbindet. Der mit der Membran bespannte Ring schwimmt in einem größeren Gefäß, das mit Wasser gefüllt ist. Die zu dialysierende Lösung wird in das obere Gefäß gebracht und sich selbst längere Zeit überlassen; man hat nur für häufigere Erneuerung des Außenwassers Sorge zu tragen und dafür, daß die Dialyse solange fortgesetzt wird, bis keine merklichen Mengen von Krystalloiden mehr in das Außenwasser hineindiffundieren.

Für die Zwecke des Laboratoriums sind die verschiedensten Ausführungen in Gebrauch; das Bestreben der Konstrukteure geht immer dahin, bei Verwendung möglichst geringer Mengen Außenwassers eine möglichst weitgehende Reinigung des Kolloids zu erzielen (vgl. darüber LESCHE, *Ztschr. angew. Chem.* **40**, 1206 [1927]). Recht zweckmäßig ist auch die von J. SCHWYZER (*Pharmaz. Ztg.* **1928**, Nr. 98) angegebene Vorrichtung, die zur Reinigung von Lysalbinsäure dient. Sie besteht aus einem quadratischen Tongefäß von 2 *m* Seitenlänge und 0,5 *m* Höhe, das eine Anzahl von Hähnen enthält für den Zulauf des Wassers und den Abfluß der Salzlösung. Die Dialysierrahmen haben etwa 35—40 *cm* Breite. Als Dialysiermembran dient gewöhnlich Pergamentpapier, das aber den Nachteil hat, dem Durchgang der Krystalloide beträchtlichen Widerstand entgegenzusetzen. Besser geeignet sind Fischblase, das Amnionhäutchen, sowie Membranen aus Celluloseestern oder -äthern, die ein außerordentlich rasches Dialysieren erlauben. Die Leistung der Dialysatoren ist, außer von der Größe und Beschaffenheit der Membranen, abhängig vom Konzentrations- und Temperaturunterschied der Lösungen beiderseits derselben. Es ist bereits verschiedentlich versucht worden, die einzelnen Dialysiermembranen nach ihrer Wirksamkeit zu klassifizieren, doch erscheint dies ziemlich aussichtslos, da die Dialysiergeschwindigkeit auch noch von der Art der anwesenden Ionen, von der Wasserstoffionenkonzentration u. s. w. abhängig ist. Zweckmäßig ist es, zwei verschiedene Membranen gleichzeitig zu verwenden.

SIEMENS & HALSKE behandeln zwecks Erhöhung der Durchlässigkeit Pergamentpapier mit Lauge (*D. R. P.* 418210), H. THOMS läßt die Flüssigkeiten an den Membranen vorbeigleiten (Gleitdialysator, *D. R. P.* 309809); auch W. SCHIEBER (*D. R. P.* 349968) läßt den Dialysator gegen die Außenflüssigkeit rotieren; Schnelldialysator von GUTBIER (*B.* 55, 1518 [1922]). O. FAUST und H. VOGEL begnügen sich damit, die Membran in Beutelform auf besondere Gerüste aufzuspannen (*D. R. P.* 441258). Um der während der Dialyse stets eintretenden Verdünnung des zu reinigenden Sols entgegenzuarbeiten, schlägt W. MÜLLER vor (*D. R. P.* 323960), entweder im Vacuum zu arbeiten oder gleichzeitig mit der Dialyse die Flüssigkeit einzudampfen.

Bedeutung hat die Dialyse für die Sedimentationsanalyse, die Reinigung von Solen aller Art, sowie früher in der Zuckerindustrie.

Literatur: G. GÉNIN, Osmose, Dialyse, Ultrafiltration, Paris 1929. Durand. – H. REINBOLDT, *Kolloid-Ztschr.* 37, 378 [1925]; HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., 1, 465 [1925]. Vgl. ferner die bekannten Lehrbücher der Kolloidchemie von FREUNDLICH, THE SVEDBERG, ZSIGMONDY und anderen. *J. Reitstötter.*

Diamant s. Kohlenstoff.

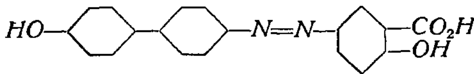
Diamant-Farbstoffe (*I. G.*) sind Beizenfarbstoffe für Wolle, die nachgechromt und auf Vorbeize gefärbt werden können und sehr gute Echtheitseigenschaften haben, oder basische Farbstoffe.

Beizenfarbstoffe sind:

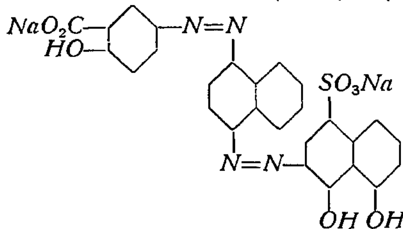
Diamantblauschwarz BR, dient mit Vorliebe im Vigoureuxdruck, 1909, EB gleich Anthracenblauschwarz (Bd. **I**, 485).

Diamantbordeaux R, 1906, färbt Baumwolleffekte nicht an.

Diamantflavin G, 1891 von KAHN erfunden, der Monoazofarbstoff aus tetrazotiertem Benzidin und 1 *Mol.* Salicylsäure; das entstandene Zwischenprodukt wird umgekocht. *D. R. P.* 60373 (*Friedländer* 3, 641). Gelbbraune Paste, in Wasser unlöslich, dient auch im Kattundruck als Gelbholzersatz.

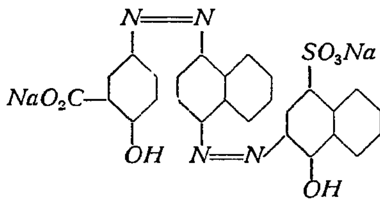


Diamantgrün B, 3 G, SS, 1890 von LAUCH, KREKELER und ULRICH erfunden, sekundärer Disazofarbstoff aus Aminosalicylsäure-azo-α-naphthylamin und Dioxynaphthalinsulfosäure. *D. R. P.* 51504, 55649, 62003 (*Friedländer* 2, 325, 329; 3, 629). Schwarzes Pulver, in Wasser und Alkohol löslich, dient auch im Kammzugdruck. Schweizer und italienisches „Feldgrün".

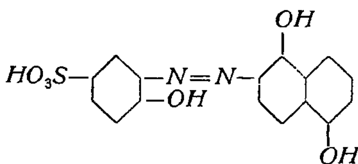


Diamantrot 3 B, 5 B, G, 1909, färben Baumwolleffekte, selbst mercerisierte, nicht an und eignen sich auch für den Kammzugdruck.

Diamantschwarz F = Eriochromschwarz T, einer der wichtigsten schwarzen Wollfarbstoffe, 1889 von LAUCH und KREKELER erfunden, ist der sekundäre Disazofarbstoff aus Aminosalicylsäure-azo-α-naphthylamin und α-Naphthol-sulfosäure NW. Grau- bis braunschwarzes Pulver, in Wasser und Alkohol mit blauvioletter Farbe löslich. Wird dargestellt nach *D. R. P.* 51504 [1889] (*Friedländer* 2, 325). Wird auf lose Wolle, Kammzug und Stückware mit Essigsäure gefärbt und nachgechromt. Empfindlich gegen Schwefelsäure, ebenso gegen den Kalk des Wassers, der vorher durch oxalsaures Ammoniak zu entfernen ist. Baumwolleffekte werden angefärbt. Seide bleibt viel heller. Nicht ätzbar mit Hydrosulfit.



Verwandte Marken sind: FB, NR, PBB; PV, 1902 von KAHN erfunden, ist der Azofarbstoff aus o-Aminophenol-p-sulfosäure und 1,5-Dioxynaphthalin, *D. R. P.* 157 786 (*Friedländer* 7, 411). Dunkelbraunes Pulver, in Wasser kirschrot löslich. Die blauschwarze Färbung auf gechromter Wolle ist pottingecht. Echtestes und schönstes Schwarz. Verwandte Marken sind: PVB und PVT.



Basische Farbstoffe sind:

Diamantfuchsin (*Ciba, I. G.*) = Fuchsin.

Diamantgrün B, BXX = Chinagrün, Bd. **III**, 196; GX = Brillantgrün, Bd. **II**, 662.

Diamantphosphin D, GG, PG, R, 1906, sind alkylierte Acridinfarbstoffe, die waschechte Gelb auf Baumwolle und Seide liefern und auch im Kattundruck dienen.

Ristenpart.

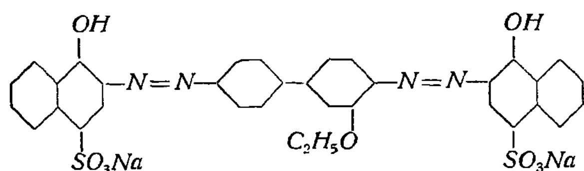
Diamin-Farbstoffe (*I. G.*) sind substantive Baumwollfarbstoffe, die unter Zusatz von 1–2% Soda und 5–20% Glaubersalz gefärbt werden. Hierhin gehören:

Diaminaldehydschwarz FF *konz.*, in der üblichen Weise gefärbt, gespült und bei 70—80° mit 3% Formaldehyd $1/2^h$ nachbehandelt. Durch diese Nachbehandlung wird die Färbung waschecht.

Diaminazo-Farbstoffe, die auf der Faser diazotiert und mit β-Naphthol entwickelt und dadurch waschechter werden: Diaminazoblau R, 1895, Diaminazobordeaux B, 1913, säurekochecht, Diaminazoechtbordeaux B; Diaminazoorange RRN, 1911; Diaminazoscharlach A, B, BBL extra, 4 B, 1908, 4 BL extra, 6 Bl extra, 1912, 8 B extra, 1911, 6 BL, 1912, auch zum Färben in mechanischen Apparaten geeignet. Alle Diaminazofarben sind mit Hyraldit ätzbar.

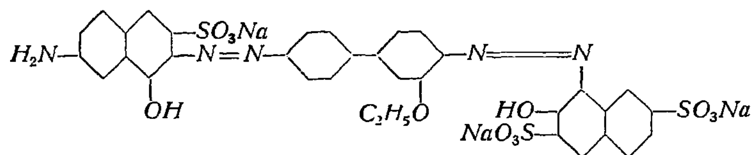
Diaminblau 3 B entspricht Benzoblau 3 B, Bd. II, 255.

Diaminblau 3 R, 1887 von WEINBERG erfunden, ist der Disazofarbstoff aus Äthoxybenzidin und 2 *Mol.* 1-Naphthol-4-sulfosäure. *D. R. P.* 46134 (*Friedländer* 2, 420). Schwarzes, bronzeglänzendes Pulver. Die wenig echte Färbung auf ungebeizter Baumwolle wird durch Alkalien gerötet und durch Nachkupfern echter.



Diaminblau RW ist gleich Benzoblau RW (Bd. II, 255).

Diaminblauschwarz E, 1899 von GANS erfunden, ist der Disazofarbstoff aus Äthoxybenzidin und je 1 *Mol.* 2-Naphthol-3,7-disulfosäure und Aminonaphthol-sulfosäure G. *D.R.P.* 55648 (*Friedländer* 2, 397).

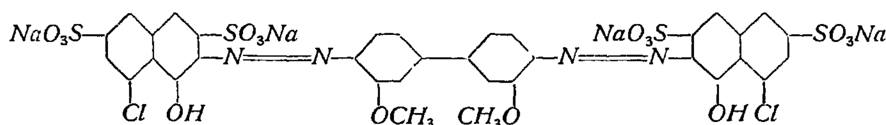


Schwarzes Pulver, in Alkohol unlöslich. Auch als Diazotierfarbstoff empfohlen.

Diaminbordeaux B, S, sind Disazofarbstoffe von ähnlicher Zusammensetzung wie Diaminscharlach und sind auch für Wolle, Seide und Kunstseide geeignet.

Diaminbraun ATC, 3 G, M, MR, MRD, R entsprechen Benzobraun MC, Bd. II, 256; B, S entsprechen Benzobraun CB, Bd. II, 255.

Diaminbrillantblau G, 1893 von WEINBERG erfunden, ist der Disazofarbstoff



aus Dianisidin und 2 *Mol.* 1,8-Chlornaphthol-3,6-disulfosäure. *D. R. P.* 79055, 82285 (*Friedländer* 4, 526, 865). Graublaues Pulver, in Alkohol unlöslich, färbt ein lebhaftes Blau, dessen Lichtechtheit durch Nackkupfern erhöht wird.

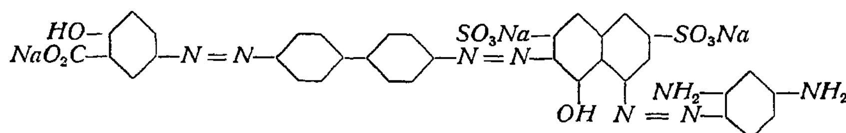
Diaminbrillantbordeaux R, 1907, gut säureecht.

Diaminbrillantorange SS. ***Diaminbrillantrubin*** S, 1909, gut säureecht.

Diaminbrillantscharlach S, 1901, gut säureecht, auch für Wolle, Halbwolle und Kunstseide in Gebrauch.

Diaminbrillantviolett B, Brillantbenzoviolett B und RR, 1908, auch für Seide, Halbseide und Kunstseide sowie für die Apparatefärberei geeignet.

Diaminbronze G, 1891 von HOFFMANN und KROHN erfunden, ist der Trisazofarbstoff aus Benzidin und je 1 *Mol.* Salicylsäure und Aminonaphtholdisulfosäure H,



kombiniert mit m-Phenylendiamin. *D. R. P.* 75762 (*Friedländer* 4, 873). Schwarzes Pulver. Die Färbung auf Baumwolle wird durch Säuren etwas gerötet, durch Nachkupfern oder Kuppeln mit Diazo-p-nitranilin echter.

Diaminbronzebraun PE, 1908, färbt gut gleich und eignet sich für die Apparatefärberei.

Diamincatechin B, BZ, G, 3 G. Die direkte sowie die nachgekupferte und nachgechromte Färbung ist waschecht, gut gleich und findet auch auf Kunstseide und Wolle Verwendung.

Diamincatechu, 1890 von HOFMANN erfunden, ist der Disazofarbstoff aus Naphthylendiamindisulfosäure und 2 *Mol.* α-Naphthol. *D. R. P.* 62075 (*Friedländer* 3, 726). Der entsprechende Disazofarbstoff mit 2 *Mol.* α-Naphthylamin (Naphthylenviolett) wird aufgefärbt und diazotiert; dann wird durch ein warmes Sodabad die Überführung der Amino- in die Hydroxylgruppe bewerkstelligt. Auch durch Entwickeln mit Phenol oder Echtblauentwickler AD erhält man Braun.

Diaminecht-Farbstoffe; sie sind vorzüglich lichtecht und eignen sich auch für Halbwolle, Halbseide und Kunstseide. Hierhin gehören:

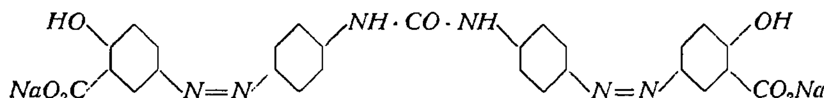
Diaminechtblau C, F3B, FFG, 1921.

Diaminechtbraun G, GB, 1907, auch chlorecht.

Diaminechtbrillantblau R, 1910, *D. R. P.* 198 102, 199 175, 200 115, 202 116 (*Friedländer* 9, 384, 386, 387, 388).

Diaminechtgelb A, entspricht Curcumin S (Bd. III, 468); AGG entspricht Chloramingelb GG.

Diaminechtgelb 3 G, ist der 1888 von C. L. MÜLLER aufgefundene sekundäre Disazofarb-



stoff aus Diaminodiphenylharnstoff und 2 *Mol.* Salicylsäure, dargestellt nach *D. R. P.* 46737 durch Kombination zweier *Mol.* p-Aminobenzolazosalicylsäure mittels Phosgens (*Friedländer* 2, 450) oder nach *D. R. P.* 47902 durch Diazotieren von Diaminodiphenylharnstoff und Kuppeln mit 2 *Mol.* Salicylsäure in alkalischer Lösung (*Friedländer* 2, 453). Das erhaltene gelbe Pulver ist in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich. Färbt auf ungebeizter Baumwolle im kochenden alkalischen Bade ein sehr lichtechtes Gelb, das durch Säuren geschwärzt wird. Nachchromen erhöht die Waschechtheit. Ähnlich ist die Marke 4 G, 1921.

Diaminechtgrau BN, 1908, RN, 1907, mit Hyraldit weiß ätzbar.

Diaminechtorange EG, Diaminechtrosa G, 1914.

Diaminechtrot F ist gleich Benzoechtrot FC (Bd. II, 257).

Diaminechtrotviolett FR, 1921; auch für Halbwolle und Halbseide geeignet; mit Rongalit gut ätzbar.

Diaminechtscharlach 4–7 BS, GG, 1907; 4 BFF, 1909; GFF, 1910; 8 BN; 10 BS; sie sind sämtlich säureecht.

Diaminechtschwarz F, 1904, CB hoch *konz.*, 1911, GV extra *konz.*, 1913; sie besitzen, mit Kupfervitriol und Kaliumbichromat nachbehandelt, gute Waschechtheit.

Diaminechtviolett FFRN = Brillantbenzoviolett B.

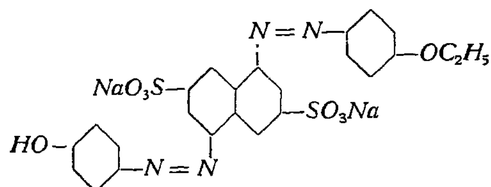
Diamineralblau 3 B, CVB, R, 1908, sind sowohl für direkte Färbung als auch für Nachbehandlung nach den verschiedenen Methoden geeignet.

Diamineralbraun G, sehr lichtecht, für Nachbehandlung mit Kupfervitriol und Kaliumbichromat geeignet.

Diamineralschwarz B, besonders durch Nachkupfern und Nachchromen licht- und waschecht.

Diamingelb CP; N-Pulver, 1887 von WEINBERG erfunden, entsteht nach *D. R. P.* 46134 durch Äthylierung des Disazofarbstoffs aus Äthoxybenzidin und je 1 *Mol.* Salicylsäure und Phenol. Bräunlichgelbes Pulver, in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich. Die Färbung auf Baumwolle ist lichtecht und ziemlich waschecht.

Diamingoldgelb, 1890 von HOFMANN erfunden, ist der äthylierte Disazofarbstoff aus 1,5-Naphthylendiamin-3,7-disulfosäure und 2 *Mol.* Phenol. *D. R. P.* 61174 (*Friedländer* **3**, 483). In heißem Wasser und Alkohol löslich, färbt ein licht- und säureechtes Gelb und wird auch für Wolle und Halbseide verwendet.



Diamingrau G, 1895, ist ein Trisazofarbstoff und sowohl für direkte Färbung als auch für Nachbehandlung mit Diazo-p-nitranilin oder Kupfervitriol und Kaliumbichromat geeignet.

Diamingrün B und G entsprechen Benzogrün C und G (Bd. **II**, 258). Die Marke CL für Baumwolle ist waschecht; die Marke HS dient für Halbwolle und Halbseide.

Diaminheliotrop B, O. Die direkte violette Färbung geht, diazotiert und mit β-Naphthol entwickelt, in Marineblau über.

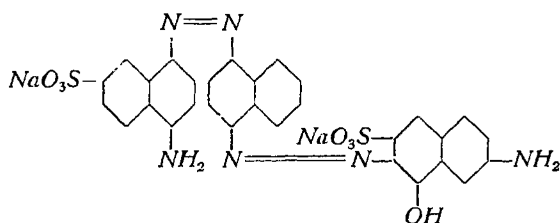
Diaminneron BB, 1912, hat ähnliche Eigenschaften wie Diaminogen; es wird auf der Faser diazotiert und mit Diamin entwickelt und gilt als Ersatz des Anilinschwarz. Es ist wasch- und lichtecht und mit Hyraldit ätzbar.

Diaminnitrazol-Farbstoffe werden auf der Faser mit Nitrazol C oder Diazo-p-nitranilin gekuppelt und geben volle Farbtöne von guter Wasch- und Säureechtheit. Hierhin gehören:

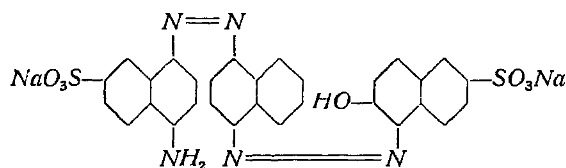
Diaminnitrazolbordeaux GB, 1910.
Diaminnitrazolbraun B, BD, RD, T und GF, 1910.
Diaminnitrazolgrün GF, BB, 1909, S, 1910, HS, 1913, leicht ätzbar.

Diaminogen-Farbstoffe sind Entwicklungsfarbstoffe, die wie üblich gefärbt, dann auf der Faser diazotiert und mit β-Naphthol oder Toluylendiamin entwickelt, volle Töne von guter Licht- und Waschechtheit ergeben. Hierhin gehören:

Diaminogen B, extra; es ist der durch Verseifung entacetylierte Trisazofarbstoff aus Acetyl-1,4-naphthylendiamin-7-sulfosäure, α-Naphthylamin und Aminonaphtholsulfosäure γ. *D. R. P.* 78831, 79910 (*Friedländer* **4**, 732, 733). Graues Pulver, das, direkt gefärbt, ein stumpfes Blau, mit β-Naphthol entwickelt, ein Indigoblau und, mit Diamin entwickelt, ein Schwarz ergibt. Auch für Wolle, Halbwolle und Halbseide im Gebrauch.



Diaminogenblau BB; es ist der entacetylierte Trisazofarbstoff aus Acetyl-1,4-naphthylendiamin-7-sulfosäure, α-naphthylamin und 2,6-Naphtholsulfosäure. Graues Pulver. Die direkt erhaltene, grünlich blaue Färbung ist wertlos; bei Entwicklung mit β-Naphthol entsteht ein sattes Blau, dessen gute Lichtechtheit durch Nachkupfern noch verbessert wird. Verwandt ist die Marke 2 RN, 1910; Mischungen sind NB, NA, 1903, und 2 RN, 1904; 3 RN und 6 RN.



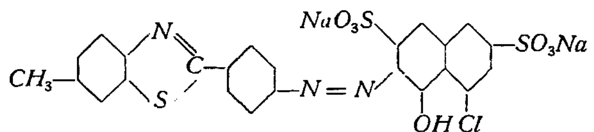
Diaminogenreinblau N, 1904, mit β-Naphthol entwickelt; für Apparatefärberei geeignet und leicht ätzbar.

Diaminorange B entspricht Brillantorange GN (*I. G.*), Bd. **II**, 664. F entspricht Kongoorange R, D und G, 1898; dienen ebenso wie F für Seide. D eignet sich zum Diazotieren und auch zum Kuppeln mit Diazo-p-nitranilin.

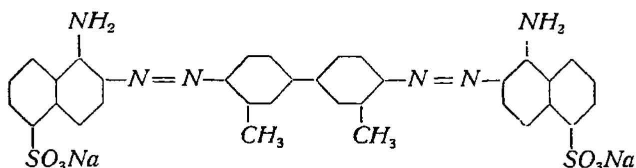
Diaminpurpurin 3 B.

Diaminreinblau ist gleich Benzaminreinblau (Bd. **II**, 216); die Marke FF ist gleich Brillantbenzoblau 6 B, Bd. **II**, 660.

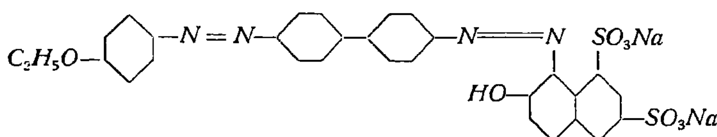
Diaminrosa BD, FFB, 1909, GD, 1893 von WEINBERG erfunden, ist der Monoazofarbstoff aus Dehydrothio-p-toluidin und 1-Naphthol-8-chlor-3,6-disulfosäure. Bordeauxfarbiges Pulver, färbt ein licht- und waschechtes Rosa, auch auf Wolle, Halbwolle, Halbseide und Kunstseide.



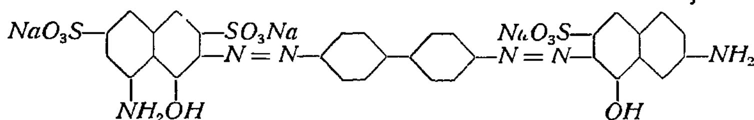
Diaminrot 4 B, ist gleich Benzopurpurin 6 B, Bd. **II**, 259. Es wurde 1885 von PFAFF und DUISBERG aus Tolidin und 2 *Mol.* 1,5-Naphthylaminsulfosäure hergestellt. *D. R. P.* 35615 (*Friedländer* **1**, 473). Rotes bis braunschwarzes Pulver, in seinen Färbe- und Echtheitseigenschaften dem vorigen verwandt. Liefert, auf der Faser diazotiert und mit β-Naphthol entwickelt, ein Schwarz.



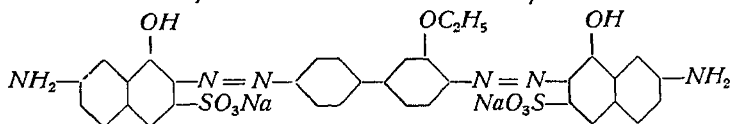
Diaminscharlach B, 1889 von WEINBERG erfunden, ist der äthylierte Disazofarbstoff aus Benzidin und je 1 *Mol.* β-Naphthol-γ-disulfosäure und Phenol. *D. R. P.* 54084 (*Friedländer* **2**, 384). Rötliches Pulver, auch in Alkohol löslich, auch für Wolle, Halbwolle, Seide, Halbseide und Kunstseide geeignet. Die Marke 3 B ist verwandt.



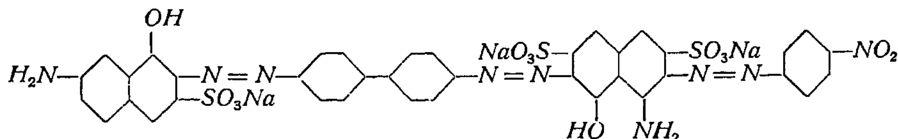
Diaminschwarz BH ist der Disazofarbstoff aus Benzidin und je 1 *Mol.* Aminonaphtholsulfosäure γ und H-Säure. Das graublaue Pulver liefert, direkt gefärbt, ein billiges Blau auf Baumwolle, diazotiert und mit m-Phenylendiamin oder Resorcin oder β-Naphthol entwickelt, billige wasch- und säureechte Schwarz. Wegen seines guten Durchfärbevermögens wird es gern in der Apparatefärberei verwendet. Die Marken BHN und DN sind verwandt.



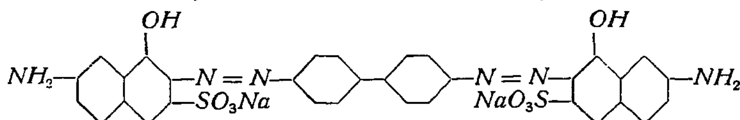
Diaminschwarz BO, 1889 von GANS erfunden, ist der Disazofarbstoff aus Äthoxybenzidin und 2 *Mol.* 2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure. *D. R. P.* 55648 (*Friedländer* **2**, 397). Schwarzes Pulver, in Alkohol schwer löslich. Die direkte blauschwarze Färbung gibt, mit β-Naphthol entwickelt, ein tiefes Schwarz. Dient auch als Untergrund für Anilinschwarz und für Halbseide.



Diaminschwarz HW ist der Trisazofarbstoff aus Benzidin und je 1 *Mol.* 2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure und H-Säure, kombiniert mit p-Nitranilin. *D. R. P.* 66351, 70393 (*Friedländer* **3**, 603, 677). Graues Pulver, färbt direkt ein grünliches Schwarz, besonders auf Halbwolle und Wolle. Verwandt ist die in kaltem Bade färbende Marke RMW.



Diaminschwarz RO, 1889 von GANS erfunden, ist der Disazofarbstoff aus



Benzidin und 2 *Mol.* 2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure. *D. R. P.* 55648 (*Friedländer* 2, 397). Schwarzes Pulver, liefert direkt ein Grauviolett, das, diazotiert und entwickelt, ein licht-, wasch- und säureechtes Schwarz gibt; auch für Halbseide verwendet.

Diaminschwarzblau B, 1895; die direkte Färbung auf Baumwolle und Seide, Halbwolle und Halbseide wird, nachgekupfert, licht- und waschecht.

Diaminschwarzgrün N, 1900, mäßig echt.

Diaminstahlblau L, 1897, gut echt.

Diamintiefschwarz CR, 1896; CRN; OO und SS, 1894 sind Disazofarbstoffe aus pp'-Diaminodiphenylamin und je 1 *Mol.* Aminonaphtholsulfosäure S und m-Phenylendiamin. OO und SS können auch auf der Faser diazotiert und entwickelt werden; OO kann auch mit Diazo-p-nitranilin gekuppelt werden. CR wird nachgechromt und nachgekupfert.

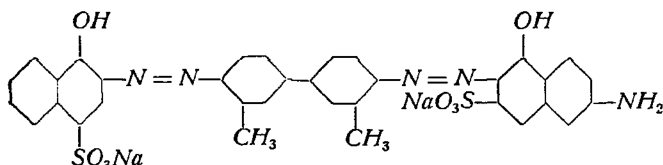
Diaminviolett N, entspricht Benzoechtviolett NC (*Möhlau-Bucherer* 162) (Bd. II, 257).

Diaminviolettrot K extra, wenig lichtecht, aber gut waschecht. *Ristenpart.*

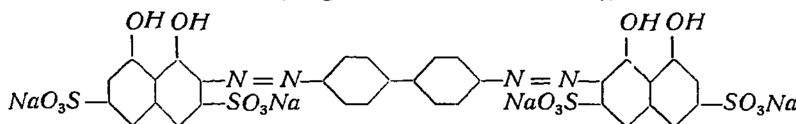
Diaminophenol s. unter Phenolabkömmlinge.

Dianil-Farbstoffe (*I. G.*) entsprechen in ihren allgemeinen Eigenschaften den Diaminfarbstoffen. Hierhin gehören:

Dianilazurin G entspricht Benzoazurin G. 3 R ist der von BERNTHSEN und JULIUS 1893 gefundene Disazofarbstoff aus Tolidin und je 1 *Mol.* 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure und 1,4-Naphtholsulfosäure. *D. R. P.* 93276. Braunviolettes Pulver, in Alkohol wenig löslich, färbt im Glaubersalzbade ein ziemlich waschechtes, gut licht- und säureechtes Blau auf Baumwolle, das auch diazotiert und entwickelt werden kann.

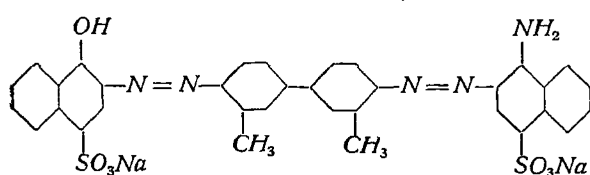


Dianilblau R, B und G (ist gleich Benzoneublau G), 1890 von STEINICKE er-



funden, sind die Disazofarbstoffe aus Benzidin oder Tolidin oder Dianisidin und 2 *Mol.* Chromotropsäure. Die Marken HG, H 3 G und H 6 G sind gleich Benzoblau 2 B, 3 B, und Benzoreinblau (Bd. II, 255 und 259); 2 R gleich Benzoneublau 2 B (Bd. II, 259). Die Marke A, 1914, gibt klare, säure- und alkaliechte Färbungen, eignet sich für Apparatefärberei und ist mit Hydrosulfit ätzbar.

Dianilbordeaux B und G, 1886 von PFAFF aufgefunden, Disazofarbstoffe aus Tolidin, bzw. Benzidin und je 1 *Mol.* Naphthionsäure und α-Naphtholsulfosäure NW. *D. R. P.* 39096 (*Friedländer* 1, 474). Grünschwarze Pulver, in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich, färben im Seifenbade auf ungebeizter Baumwolle ein Bordeaux von mäßiger Echtheit.



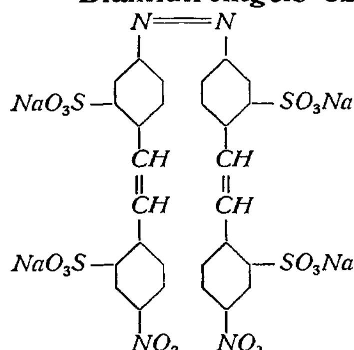
Dianilbraun AR, 1925, eignet sich besonders für das Färben von Mischgeweben aus Baumwolle und Acetatseide, die rein weiß bleibt. MH ist gleich Benzobraun MC (Bd. **II**, 255).

Dianilchrom-Farbstoffe werden nachgechromt und dadurch wasch- und lichtechter. Hierhin gehören:

Dianilchromblau B, 1912, für die Apparatefärberei, sowie für Halbwolle und Halbseide geeignet; auch im Kattundruck wegen seiner guten Ätzbarkeit angewendet.

Dianilchrombraun G, ist gleich Benzochrombraun G (Bd. **II**, 256).

Dianildirektgelb SE, 1886 von BENDER durch Oxydation von Curcumin S mit Salpetersäure (*D. R. P.* 38735, 42466), 1892 von HEPP durch Oxydation von Naphthamingelb G mit Chromsäure (*D. R. P.* 96107), 1897 von GREEN und WAHL durch Erhitzen von Dinitrodibenzyldisulfosäure mit Natronlauge oder durch Behandeln von Dinitrostilbendisulfosäure mit Natronlauge und Glucose (*D. R. P.* 113513) dargestellt (*Friedländer* **1**, 510; **2**, 354; **3**, 810; **4**, 1020; **6**, 1030). Orangegelbes Pulver, in Alkohol unlöslich, gut lichtecht; auch für Halbwolle und Halbseide geeignet.



Dianildunkelgrün B ist für satte Töne bestimmt.

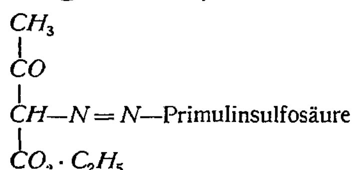
Dianilechtbraun B, ***Dianilechtorange*** O und 2 R sowie ***Dianilechtschwarz*** G extra, 1910, sind gut lichtecht und mit Hydrosulfit gut ätzbar. Die Marke VH extra, 1913, eignet sich, mit Formaldehyd nachbehandelt, für Nähgarne und für Kunstseide.

Dianilechtgrau RL, 1921, ist gut lichtecht und eignet sich auch für Kattundruck, Halbseiden- und Kunstseidenfärberei sowie für Apparatefärberei.

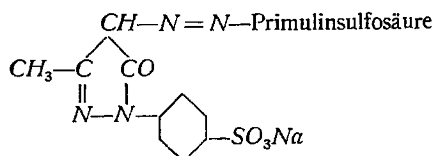
Dianilechtrot PH entspricht Benzoechtrot FC (Bd. **II**, 257).

Dianilechtscharlach 4 BSN, 5 BSN und 8 BSN, GSN, 1909, gut säure- und waschecht; auch für die Apparatefärberei, Halbwolle und Halbseide brauchbar.

Dianilgelb 3 GN, R und 2 R sind Disazofarbstoffe mit Primulinsulfosäure als



Marke 3 GN.



Marke 2 R.

Diazokomponente und Acetessigester bzw. Acetessiganilid, 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon und dessen Sulfosäure als Azokomponente. Sie wurden 1897—1900 von SCHOLL erfunden, *D. R. P.* 98761, 117575 (*Friedländer* **5**, 609; **6**, 1010). Die Marke 2 R ist mäßig lichtecht. Durch Kupfern und Chromen werden alle Marken echter. Die Marke GC, 1911, färbt gut gleich, ist billig, säureecht und nicht metallempfindlich. 5 G, 1925, ist für die Apparatefärberei ungeeignet, aber auch für das Färben von Stroh und Seide zu empfehlen.

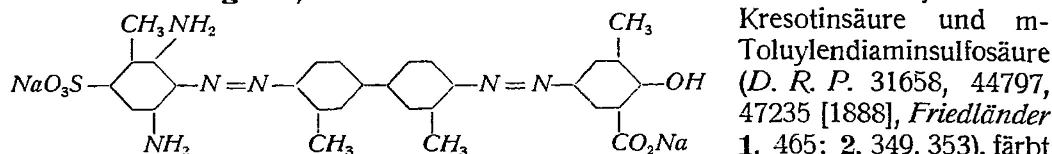
Dianilgranat B entspricht Benzoechtrot 9 BL (Bd. **II**, 257).

Dianilgrün AG, 1925, besonders für Mischgewebe aus Baumwolle und Acetatseide geeignet; BN und BBN entsprechen Benzogrün C und G (Bd. **II**, 258). Die Marken GN, 1908, und E, 1912, färben gut gleich und sind licht- und waschecht. E läßt sich entwickeln und auch mit Diazo-p-nitranilin kuppeln. Die Ätzbarkeit ist auch gut.

Dianilindigo O.

Dianillichtrot 6 BL und 12 BL, 1911, 8 BW und 12 BW, 1913, sind hervorragend lichtecht sowie gut alkali-, säure- und reibecht. Sie eignen sich für Kattundruck, Seiden-, Halbseiden- und Kunstseidenfärberei.

Dianilorange N, substantiver Disazofarbstoff aus Tolidin und je 1 *Mol.* Kresotinsäure und m-Toluylendiaminsulfosäure (*D. R. P.* 31658, 44797, 47235 [1888], *Friedländer* **1**, 465; **2**, 349, 353), färbt



Baumwolle unter Zusatz von $2^1/_2\%$ Seife und 10% Natriumphosphat mäßig lichtecht; Nachbehandeln mit Bichromat und Kupfervitriol erhöht Licht- und Waschechtheit. Durch Nachbehandeln mit Diazo-p-nitranilin entsteht ein wasch- und walkechtes Braun. Die Marke GS, 1913, ist gut säureecht, färbt gut gleich und eignet sich für Apparatefärberei sowie Kunstseide und Halbseide.

Dianilreinblau PH entspricht Brillantbenzoblau 6 B (Bd. **II**, 660).

Dianilreingelb HS, 1888 von ROHENHECK erfunden, entsteht durch Sulfurierung methylierter Primulin(Dehydro-thiotoluidin)basen oder durch Methylierung von Dehydrothiotoluidinsulfosäure. *D. R. P.* 51738, 55333 (*Friedländer* **2**, 299, 300). Gelbes Pulver, in Alkohol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz löslich, färbt im neutralen oder alkalischen Bade ein Kanariengelb auf Baumwolle und auf Halbseide.

Dianilrosa BD entspricht Diaminrosa BD (Bd. **III**, 649).

Dianilrot 4 B, 6 B, 10 B und R entsprechen Benzopurpurin 4 B, 6 B, 10 B und Baumwollrot C (*Ciba*) (Kongorot) (Bd. **II**, 259).

Dianilschwarz A, 2 B, 1925, besonders für das Färben von Mischgeweben aus Baumwolle und Acetatseide geeignet; ES entspricht Diaminschwarz BH (Bd. **III**, 649).

Dianilviolett AR, 1925, eignet sich besonders für das Färben von Mischgeweben aus Baumwolle und Acetatseide. H ist gleich Benzoechtviolett NC (Bd. **II**, 257), BE gleich Benzoviolett O (Bd. **II**, 260). *Ristenpart.*

Dianisidin s. Benzidin (Bd. **II**, 224).

Diaphragmen sind poröse Scheidewände; sie bezwecken entweder die Trennung fester von flüssigen oder gasförmigen Substanzen (Filter) oder die Erschwerung der Diffusion zwischen verschiedenen Lösungen, z. B. zwischen Anoden- und Kathodenflüssigkeit bei der Elektrolyse.

Gute Diaphragmen sollen gleichmäßige Poren haben, welche fein genug sind, um den zurückzuhaltenden Stoffen den Durchgang zu verwehren; sie sollen ferner mechanisch und chemisch genügend widerstandsfähig sein und schließlich sich bequem reinigen und erneuern lassen. Für elektrochemische Zwecke wird von dem Diaphragma außerdem verlangt, daß es dem elektrischen Strom möglichst wenig Widerstand bietet. Je feinporiger ein Diaphragma ist, umso leichter verstopft es sich auch. Je dicker es ist, umso besser widersteht es einseitigem Druck; aber umso größer ist auch sein Widerstand. Was die Haltbarkeit gegen chemischen Angriff belangt, so gibt es leider kein für die Praxis brauchbares Diaphragmenmaterial, welches sowohl Säuren wie Alkalien widersteht. Das üblichste Material, Asbest mit passenden Kleb- und Füllstoffen, wird durch Säuren allmählich zerstört; ebenso ist bis jetzt kein säurebeständiger Zement gefunden worden. LE BLANC hat ein säurebeständiges Diaphragma angegeben (*Ztschr. Elektrochem.* 7, 653 [1901]), welches aus einer feinporigen gebrannten Masse mit rund 25% Al_2O_3 und 75% SiO_2 besteht; diese Diaphragmen werden von VILLEROY & BOCH in Mettlach in Form von Platten (bis 60×90 *cm*), Zylindern und Kästen hergestellt.

Um den Widerstand, welchen ein Diaphragma dem elektrischen Strom entgegensetzt, zu ermitteln, mißt man den Spannungsverlust, welcher in einem elektrolytischen Troge durch das Einschalten des Diaphragmas entsteht. Damit die Messung einwandfrei ist, muß man Elektroden von gleicher Größe wie das Diaphragma benutzen und die Diaphragmenplatten in den Trog eindichten. LE BLANC fand auf diese Weise für seine obenerwähnten Diaphragmen, daß eine 5 *mm* dicke Platte bei einer Stromdichte von 300 *Amp.* auf das m^2 einen Spannungsabfall von 0,17 *V* verursachte.

Zur Bestimmung des Porenvolumens bringt man eine gewogene Probe unter Wasser, pumpt die Luft aus und wägt wieder. Die Gewichtszunahme ergibt die Menge des eingedrungenen Wassers und damit den von den Poren eingenommenen Raum. Für die engen, von den miteinander in Verbindung stehenden Poren gebildeten Kanäle gelten die Capillargesetze (s. d.). Wegen der großen Oberfläche, welche die Gesamtheit der Poren bietet, treten bei Diaphragmen oft Adsorptionserscheinungen hervor (Bd. **I**, 179). Die Adsorption spielt im besonderen beim Durchgang von Kolloiden

durch Diaphragmen eine wichtige Rolle; sie kann kolloide Teilchen, obwohl sie kleiner sind als der Querschnitt der Poren, am Durchgang hindern. Nach FREUNDLICH, Capillarchemie (Leipzig 1923, 3. Aufl.), ist aber bei Suspensionskolloiden (s. Kolloide) der Einfluß der Adsorption zu vernachlässigen. Auch Elektrolyte können beim Durchgang durch Diaphragmen Änderungen erleiden, z. B. infolge auswählender Adsorption der Ionen ein wenig basischer oder saurer werden.

Über die Konstruktion von Diaphragmen s. auch unter Chloralkali-Elektrolyse (Bd. III), 235.

K. Arndt.

Diastase (Amylase) ist der Name derjenigen Fermente (s. d.), welche Stärke in Maltose überzuführen vermögen. (Französisch „diastases“ deckt sich mit dem deutschen Begriff Fermente oder Enzyme). Diastase kommt vor in stärkehaltigen Samen (besonders reich in gekeimten Samen, z. B. Grünmalz, Malz), in tierischen Drüsen (Speicheldrüse, Pankreas, Leber u. s. w.) und deren Sekreten, in vielen Mikroorganismen u. s. w. Die technische (bzw. pharmazeutische) Verwendung erfolgt in Form von diastatischen Malzextrakten, wie Diamalt, Diastafor u. s. w. (s. u.), Organpräparaten, wie Novofermasol, Degomma u. s. w. (s. d.), Präparaten aus Mikroorganismen (z. B. Biolase, Bd. **II**, 394; Takadiastase, s. d.) sowie in den als „Diastase“ (ferner „Maltin“ u. s. w.) bezeichneten Präparaten von MERK, WITTE, KAHLBAUM u. a. Über die Bedeutung der Diastase für die Gärungsgewerbe s. Bd. **I**, 651; Bd. **II**, 326 ff.

Literatur: C. OPPENHEIMER, Die Fermente (4 Bde.). Leipzig 1925–1929. – C. OPPENHEIMER, Lehrbuch der Enzyme. Thieme, Leipzig 1927. – E. WALDSCHMIDT-LEITZ, Die Enzyme. Vieweg, Braunschweig 1926. – H. v. EULER, Chemie der Enzyme, 1928. *A. Hesse.*

Diastatische Malzextrakte sind unter möglichster Schonung und Anreicherung des stärkespaltenden Fermentes (Diastase oder Amylase) gewonnene Malzextrakte. Ihre Verwendung im Bäckereigewerbe (Diamalt), Textilindustrie (Diastafor der DIAMALT A.-G., München), Nährmittelindustrie u s. w. beruht auf der Fähigkeit der Diastase, Stärke zu hydrolysieren, wobei die Stärke zunächst löslich gemacht wird (sichtbar an Verflüssigung von Stärkekleister) und dann zu Maltose abgebaut wird; daneben entstehen „Dextrine“. Weiterhin kommt dem Gehalt an Maltose, löslichen *N*-Verbindungen u. s. w. eine erhebliche Bedeutung zu.

Man erhält diese braunen syrupösen, etwa 75–80% Trockensubstanz (vorwiegend Maltose) aufweisenden, in Wasser leicht löslichen Extrakte durch Vermaischen von diastasereichen Malzen (Grünmalz oder vorsichtig abgedarrtem Darrmalz, insbesondere aus Gerste) und Eindampfen der Würzen, welche die durch Enzymwirkung löslich gemachten Extraktstoffe enthalten, bei niedrigen Temperaturen im Vakuum. Die Arbeitsweisen beim Darren und Maischen entsprechen prinzipiell denen des Gärungsgewerbes (Bd. **I**, 651; Bd. **II**, 304), wobei besonderes Gewicht auf Erhaltung der Enzyme gelegt werden muß. Für das Maischen gibt J. WEICHHERZ eine Anzahl von „Stufenmaischverfahren“ an, welche sämtlich auf dem *D. R. P.* 148 844 beruhen. Nach diesem wird Malzmehl 3mal mit Wasser von 25^0, von 37^0 und schließlich von 70^0 gemaischt. Die gewonnenen Extrakte werden im Vakuum bei niedriger Temperatur unter Schonung der Diastase eingedickt und auf ein bestimmtes diastatisches Maß eingestellt. Weitere Verfahren (über deren technische Verwendung nichts Näheres bekannt ist) s. z. B. in *D. R. P.* 151 255, 172 251, 283 061, 283 616, 311 339, 354 944. Nach WEICHHERZ können die Extrakte nach dem KRAUSE-Verfahren (s. Trockenapparate) unter Erhaltung der Diastase in ein trockenes sehr hygroskopisches Pulver übergeführt werden.

Zur Untersuchung auf Diastase bedient man sich der Methoden von LINTNER (*Ztschr. ges. Brauw.* **31**, 421 [1908]) sowie POLLAK (*Ztschr. ges. Brauw.* **26**, 330 [1903]). Die letztgenannte Methode hat auch gegenüber den neueren Methoden von WINDISCH (*Wchschr. Brauerei* **42**, 139 [1925]) bzw. DUCHAČEK (*Wchschr. Brauerei* **42**, 77 [1925]) sowie HALLER (*Melliands Textilber.* **6**, 293, 692 [1926]) den Vorzug, daß mit ihr auch die vor allem auch für die Textilindustrie (vgl. DUCHAČEK sowie *Melliands Textilber* **6**, 866 [1925]) bedeutungsvolle Verflüssigungskraft der Diastase in einem Arbeitsgange bestimmt werden kann.

In der Bäckerei werden derartige Extrakte als Backhilfsmittel (Diamalt) benutzt. Man setzt je nach der Teigführung, d. h. nach der Zeit, in der die Gärung

beendet sein soll, bei Wiener Führung (mit Hefestück) 20—25 *g* bzw. bei direkter Führung (ohne Vorteig) 25—30 *g* und bei langer Führung (über Nacht) 15—20 *g* Diamalt pro 1 *l* Flüssigkeit zu (auf 100 *kg* Mehl braucht man 55—65 *l* Flüssigkeit). Da der Hefe in der Maltose und den löslichen *N*-Verbindungen ausgezeichnete Nährstoffe zur Verfügung gestellt werden, wird nicht nur die Gärung abgekürzt, sondern sie verläuft auch bedeutend gleichmäßiger; ev. wird auch an Hefe gespart. Die Wirkung der Diastase erstreckt sich neben geringer Maltosebildung im wesentlichen auf ein „Aufschließen" der Oberfläche der Stärkekörner; hierbei erfahren diese eine Vergrößerung ihrer Wasserbindefähigkeit, wodurch das nach J. R. KATZ (*Ztschr. Elektrochem.* **19**, 663 [1913]) auf Abgabe von Wasser aus dem Stärkekolloid bedingte Altbackenwerden des Brotes verzögert wird, so daß also mit Diamalt hergestellte Gebäcke sich länger frisch halten. Zu weit gehender Abbau der Stärke muß vermieden werden, was sich durch eine zweckentsprechende Einstellung des Diastasegehaltes der Malzextrakte erreichen läßt. Ferner werden auch die äußeren Eigenschaften des Gebäcks, wie Porosität und Beschaffenheit der Rinde, Volumen u. s. w., verbessert. Die diastatischen Malzextrakte haben gegenüber Malzmehlen (gemahlenes Darrmalz) den Vorteil, daß sie nicht wie diese unvergärbare Stärke, sondern direkt vergärbare Maltose und bereits gelöste Diastase enthalten.

In der Textilindustrie finden derartige Extrakte überall dort Verwendung, wo es sich darum handelt, Stärke in löslichen Zustand überzuführen, also insbesondere zum Entschlichten, Entappretieren und Entgummieren, Entstärken von alter und neuer Wäsche u. s. w., ferner zur Herstellung von Schlichte- und Appreturmassen, Druckmassen u. s. w.

Zum Entschlichten wird bei etwa 60° mit 0,3—1% Diastafor (je nach dem Produkt) vom Gewicht der zu lösenden Stärke gearbeitet. Die Bewertung der Extrakte darf nicht allein nach dem Diastasegehalt erfolgen; auch die Maltose ist von Bedeutung, da diese in den Faden eindringt, ihn „voll und griffig" macht und infolge ihrer Hygroskopizität das Austrocknen und Brüchigwerden verhindert. (Aus dem gleichen Grunde werden nichtdiastatische Maltoseextrakte [„Avimalt"] zur Avivage von Seide, Kunstseide u. s. w. verwendet.) Hier liegt auch einer der Gründe, aus denen für vielerlei Zwecke den diastatischen Malzextrakten der Vorzug vor anderen enzymatischen Präparaten gegeben wird.

Appretur- und Schlichtemassen werden bereitet, indem man Stärke, deren Verkleisterungstemperatur unter 70° liegt, mit 5—10 *g* Diastafor pro 1 *kg* Stärke und dem nötigen Wasser anrührt und dann auf 65—68° erwärmt. Bei dieser Temperatur wird je nach der gewünschten Beschaffenheit 3—5′ gehalten und dann die Masse, ev. mit weiteren Zusätzen, wie Seife, Wachs, China clay, zur Unterbrechung der Enzymwirkung rasch aufgekocht. Auch in der Bleicherei und Färberei werden derartige Extrakte mit Vorteil angewendet.

Druckverdickungen werden ähnlich wie Schlichtemassen hergestellt und der Farbstoff (gegebenfalls nach Zusatz von Traganth, Diagum u. dgl.) in die noch warme Verdickung eingerührt.

Bei der Herstellung von Nährmitteln, wie Nährzwieback, Kindermehl, Nährpräparaten nach Art von SOXLETHs Nährzucker, Malzsuppen, aufgeschlossenen Getreide- (besonders Hafer-) Mehlen, verwendet man diastatische Malzextrakte zum mehr oder weniger weit gehenden Abbau von Stärke.

Literatur: J. WEICHHERZ, Die Malzextrakte. Berlin 1928. — K. A. WENIGER, Die Fabrikation von Malzextrakt. Berlin 1925. — J. POLLAK, Über diastatische Präparate u. s. w. *Chem.-Ztg.* **30**, 219 [1906] und *Österr. Chemiker-Ztg.* **18**, 209 [1915]. — A. HESSE, Enzymatische Technologie der Gärungsgewerbe in OPPENHEIMER, Technologie der Fermente. Thieme, Leipzig 1929.

Diastatische Malzextrakte in der Bäckerei: M. P. NEUMANN, Brotgetreide und Brote. Berlin 1923. — A. HASTERLIK, Die Herstellung des Brotes u. s. w. Stuttgart 1927. — A. MAURIZIO, Die Nahrungsmittel aus Getreide. Berlin 1924. — BUCHWALD und NEUMANN, Erster Sammelbericht der Versuchsanstalt für Getreideverarbeitung. Berlin 1911. — M. P. NEUMANN und P. SALECKER, Thiels Landw. Jahrbuch **37**, 857 [1908].

Diastatische Malzextrakte in der Textilindustrie: KRAIS, Versuche mit Diastafor. Diss. Tübingen 1907. — KRAIS, Textilindustrie. Leipzig 1924. — G. und G. TAGLIANI, Zersetzung und Auflösung von Schlichten. *Ztschr. Farbenind.* **5**, 241 [1906]. — TAGLIANI, ebenda **13**, 241 [1916]. — M. HAMBURG, Journ. Soc. Dyers and Colourists **28**, 1 [1912]; s. auch G. TAGLIANI, *Ztschr. angew. Chem.* **34**, 69 [1921], wo sich auch Angaben älterer Literatur finden. — M. NOPITSCH, Studien über Schlichten und Entschlichten. *Melliands Textilber.* **7** [1926]; s. auch ebenda **8**, 1035 [1927]; **9**, 230 [1928]. — A. HESSE, Fermente in der Textilindustrie in OPPENHEIMER, Technologie der Fermente. Leipzig 1929. *Albert Hesse* und *Ernst Jacoby.*

Diäthylamin s. Alkylamine (Bd. **I**, 233).

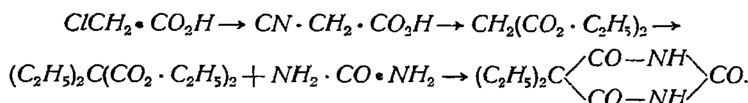
Diäthylanilin s. Bd. **I**, 473.

Diäthylbarbitursäure (*Merck, I. G.*), Diäthylmalonylharnstoff, Veronal, bildet farb- und geruchlose Krystallblättchen von schwach bitterem Geschmack,

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO-NH \\ CO-NH \end{matrix} > CO$$

löslich in etwa 170 Tl. Wasser bei 20° und in 17 Tl. beim Kochen, leicht in Alkohol, Äther und Natronlauge, schwer in Chloroform. *Schmelzp.* (korr.) 190 — 191°. Die wässerige Lösung rötet Lackmuspapier.

Darstellung. Ausgangsmaterialien sind Diäthylmalonester und Harnstoff. Ersteren gewinnt man, indem man Chloressigsäure mit Natriumcyanid in Cyanessigsäure, diese mit Alkohol und Schwefelsäure in Malonester überführt und letzteren der Äthylierung unterwirft. Durch Kondensation des Esters mit Harnstoff bei Gegenwart von alkoholischer Natriumäthylatlösung erhält man schließlich die Diäthylbarbitursäure:



$$ClCH_2 \cdot CO_2H \rightarrow CN \cdot CH_2 \cdot CO_2H \rightarrow CH_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \rightarrow$$

$$(C_2H_5)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 + NH_2 \cdot CO \cdot NH_2 \rightarrow (C_2H_5)_2C < \begin{matrix} CO-NH \\ CO-NH \end{matrix} > CO.$$

a) Cyanessigsäure. In einem Holzbottich, der im Freien steht (*HCN!*) und mit direktem Dampf geheizt werden kann, löst man 40 *kg* Chloressigsäure in 80 *kg* Wasser, neutralisiert mit 35 — 37 *kg* Natriumbicarbonat, erhitzt auf etwa 80° und läßt wieder auf etwa 50° abkühlen. Dann gibt man 24 *kg* Natriumcyanid hinzu und rührt bis zum Beginn der Reaktion um. Ev. wärmt man vorsichtig an, um die Reaktion einzuleiten. Sie ist dann in etwa 3′ beendet. Man dampft die Lösung in einer eisernen Schale ein, bis ein eingetauchtes Thermometer 135° zeigt. Die beim Erkalten sehr fest werdende Masse wird in einer Mühle zu groben, 2 — 3 cm^3 großen Stücken zerkleinert. Sie stellt das Natriumsalz der Cyanessigsäure, gemischt mit dem bei der Reaktion entstandenen Kochsalz, dar. Ausbeute 72 — 73 *kg*.

b) Malonester. Zur Verwendung gelangt ein Bleiapparat, Wandung 10 *mm* stark, Inhalt 1000 *l*, versehen mit Heizschlange, Rührwerk, Mannloch, Thermometerstutzen, weiter 2 Stutzen, von denen der eine mit Rückflußkühler und Salzsäureabsorptionsanlage verbunden ist. Am unteren Teil des Apparats ein Ablaufstutzen. Man mischt in einem verbleiten Montejus 44 *kg* Alkohol mit 90 *kg* Schwefelsäure (65° *Bé*), läßt das Gemisch abkühlen und drückt es in den Bleiapparat über. Dann gibt man 65 *kg* Salzmasse hinzu, schließt den Apparat, der in einem Wasserbecken steht, und kühlt ihn noch durch Berieseln mit Wasser. Die Temperatur steigt auf 80 — 90°. In 2^h ist die Verseifung und Veresterung beendet. Die Masse wird nun mit Wasser verdünnt, und der Ester wird mit 100 *kg* Benzol ausgeschüttelt; die Benzollösung wird mit Soda neutralisiert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleiben 42 *kg* roher Malonester (berechnet 61 *kg*), der direkt weiter verarbeitet wird.

c) Diäthylmalonester. In einem Autoklaven gibt man zu 140 *kg* absolutem Alkohol allmählich 11 *kg* Natrium in groben Stücken unter Kühlung hinzu (Rückflußkühler!). Nach erfolgter Lösung und Abkühlen auf etwa 30° läßt man 85 *kg* Malonester, darauf 65 *kg* Bromäthyl zufließen und erhitzt 3 — 4^h unter Druck auf 80 — 90°. Nach erneutem Abkühlen setzt man 10,8 *kg* Natrium und nach dessen Lösung 47 *kg* Bromäthyl hinzu. Jetzt erhitzt man unter Druck auf 110°, läßt über Nacht stehen und destilliert den Alkohol vollkommen ab. Nachdem man sich durch eine Probenahme überzeugt hat, daß kein unverändertes Natrium mehr vorhanden ist, läßt man etwa 50 *l* Wasser zufließen, trennt die wässerige Natriumbromidlösung ab, um sie zur Gewinnung des Salzes zur Trockne zu verdampfen, und fraktioniert den Ester im Vakuum. Rohester 85 *kg*, Reinester 61 — 63 *kg* (theoretisch 115 *kg*).

d) Diäthylbarbitursäure. Als Apparat dient ein eiserner Doublefond von 250 *l* Inhalt mit kräftigem Rührwerk, einem Handloch mit aufschraubbarem Deckel und 2 Stutzen. Der eine trägt ein herausnehmbares Thermometer, der andere ist mit einem Kühler verbunden, welcher als Rück- und Abflußkühler dienen und an eine Ammoniakabsorptionsanlage angeschlossen werden kann. Man beschickt den Kessel mit 85 *kg* absolutem Alkohol, löst in diesem 8,2 *kg* Natrium auf, läßt auf 50° abkühlen, fügt 21 *kg* gut getrockneten reinen Harnstoff und 30 *kg* Diäthylmalonester zu, erhitzt unter Rühren auf 80°, geht dann nach Abstellung des Kühlers auf 110° und erhält 4^h auf dieser Temperatur. Am nächsten Tage destilliert man den Alkohol ab, prüft, ob noch metallisches Natrium vorhanden ist, und gibt, wenn das nicht der Fall ist, etwa 30 *l* Wasser in den Kessel. Dann läßt man die Lösung ab, säuert sie mit Salzsäure an, dampft ein, schleudert nach dem Erkalten die Krystalle

ab und wäscht sie mit wenig Wasser. Ausbeute an Rohprodukt 21–22 *kg*. Zur Reinigung löst man 30 *kg* rohe Diäthylbarbitursäure in 400 *l* heißem Wasser, behandelt die Lösung mit etwa 600 *g* Tierkohle, filtriert nach Zusatz von etwas Salzsäure in ein Emailgefäß, läßt auf etwa 40⁰ erkalten und schleudert die reine Ware ab. Man wäscht noch mit Wasser und trocknet im Trockenschrank. Ausbeute 16–17 *kg*. Aus den Mutterlaugen kann noch ein Rest gewonnen werden.

An Stelle vom Diester der Diäthylmalonsäure lassen sich auch folgende Säurederivate verwenden: Monalkylester, Dichlorid, Esterchlorid, Diamid, Esteramid, Dinitril, Cyanester, Cyanamid. Schon CONRAD und GUTHZEIT, die 1881 die Diäthylbarbitursäure zuerst darstellten, konnten die direkte Alkylierung der Barbitursäure aus dem barbitursauren Silber nur in schlechter Ausbeute durchführen (*B.* **14**, 1643; **15**, 2845). Durch Einführen anderer Alkylgruppen ist die Barbitursäure zu einem der chemisch und pharmakologisch am besten durchgearbeiteten Arzneimittel geworden. v. MEHRING fand die hypnotische Wirkung der Alkylbarbitursäure, und EMIL FISCHER verbesserte die zu ihrer Darstellung erforderliche Synthese.

Die nachstehend aufgezählten Synthesen liefern die Diäthylbarbitursäure direkt oder indirekt, z. B. aus 5-Diäthyl-2-thio-4,6-dioxypyrimidin durch Oxydation (*D. R. P.* 182 764) oder aus Diäthyliminomalonylharnstoff durch Behandlung mit Säuren (*D. R. P.* 156 384). Alle diese Synthesen werden mit Ausnahme der oben geschilderten praktisch nicht ausgeführt.

D. R. P.	Patentinhaber	Inhalt
162 220	*Merck*	Diäthylmalonylchlorid mit Biuret
183 857	„	Dialkylmalonester mit Allophansäureester
177 694	„	Dialkylmalonylchlorid mit Allophansäureester
162 280	„	Dialkylcyanacetverbindungen mit anorganischen Säuren
165 225	„	Dialkylcyanacetylharnstoff mit anorganischen Säuren
182 045	*Schering*	Alkylierung von Malonaminsäureester
163 200	*Merck*	Dialkylmalonaminsäureester mit Harnstoff, Thioharnstoff oder Guanidin
193 447	*Boehringer*	Dialkylmalonsäureureide mit Alkalien
171 294	*Schering*	Alkylmalonaminester mit Urethan
171 992	DR. W. TRAUBE	Dialkylmalonyldiurethane mit Metallalkoholaten
172 885	„	„ „ Alkalien oder Säuren
172 886	„	„ „ Ammoniak oder organischen Basen
183 628	*Bayer*	Dialkyldiurethane mit Harnstoff
179 946	DR. W. TRAUBE	Dialkylmalonylchlorid mit Urethan
180 424	„	„ „ „
163 136	*Bayer*	Dialkylmalondiamide mit neutralen Kohlensäureestern und Alkalialkoholaten
168 406	„	Dialkylmalondiamide mit neutralen Kohlensäureestern und Alkalimetallen oder deren Amiden
168 407	„	Dialkylmalondiamide mit neutralen Kohlensäureestern und Schwefelkohlenstoff bzw. Kohlenstoffoxysulfid
167 332	*Agfa*	Dialkylmalonamid mit Phosgen
168 553	DR. A. EINHORN	„ „ Kohlensäurediarylestern
165 692	*Merck*	Alkylmalonitril mit Guanidin
166 448	„	„ „ Harnstoff
165 693	„	Mono- bzw. Dialkyl-4,6-diamino-2-oxy- bzw. -4,6,2-triaminopyrimidine mit Säuren
166 266	DR. A. EINHORN	Dialkylthiobarbitursäure mit aromatischen Aminen bzw. Hydrazinen
172 979	*M. L. B.*	Dialkylmalonester mit Arylguanidinen
174 178	*Merck*	Dialkylmalonursäureamid mit Säuren
193 446	Dr. A. EINHORN	Dialkylmalonyltetradiharnstoff mit Säure
249 907	*Bayer*	Dialkylmalonylchloride mit Isoharnstoffäther
225 457	DR. A. EINHORN	Dialkylmalonamide mit Oxalylchlorid
227 321	„	„ „ „
186 456	*Merck*	Dialkylmalonsäurederivate mit Guanidinderivaten
175 588	*Bayer*	Dialkylmalonitril mit Dicyandiamid und Alkalien
175 589	„	„ „ „ „ „ unter Druck und höherer Temperatur
146 496	*Merck*	Dialkylmalonester, Harnstoff, Metallalkoholate
147 278	„	„ Acylharnstoffe, Metallalkoholate
147 279	„	„ Harnstoff, Alkalimetalle oder Amide
147 280	„	„ „ trockene Metallalkoholate

D.R.P.	Patentinhaber	Inhalt
178 935	*M. L. B.*	Dialkylmalonester, Harnstoff, Dinatriumcyanamid
185 963	*Merck*	„ „ Alkali- oder Erdalkaliverbindungen des Acetylens
146 948	„	Monoalkylmalonester, Harnstoff, Metallalkoholate
144 432	„	Monoalkylbarbitursäure mit Alkylierungsmitteln
146 949	„	Dialkylmalondichlorid mit Harnstoff
182 764	„	„ „ Thioharnstoff
234 012	„	Dialkylmalonester mit Thioharnstoff und Metallalkoholaten
235 801	„	„ „ Thioharnstoff und freiem Alkalimetall bzw. deren Amid
170 907	*M. L. B.*	Dialkylthiobarbitursäure mit Schwermetallsalzen
165 649	DR. A. EINHORN	Dialkylthiobarbitursäuren mit nicht oxydierend wirkenden Mineralsäuren
172 404	„	Dialkylbarbitursäuren mit organischen Säuren oder sauren Salzen
156 384	*Merck*	Dialkylcyanessigester, Harnstoff, Metallalkoholate
165 222	„	„ mit Harnstoff und freien Alkalimetallen oder deren Amiden
172 980	„	Dialkylcyanessigester, Acylharnstoff, Metallalkoholate
156 385	„	Dialkyliminobarbitursäure mit Säure
156 383	„	Dialkylcyanessigester, Harnstoff, Metallalkoholate
158 591	„	Malonester mit Dicyanamid
175 795	*Merck*	Dialkylmalonester mit Dicyandiamid unter Druck und höherer Temperatur
158 592	*Bayer*	Dialkylcyanessigester, Guanidin, Metallalkoholate
162 657	*Merck*	Diäthylcyanessigester, Guanidin, Alkaliamid oder Metallalkoholate
168 405	„	„ „ Säuren
180 669	*Bayer*	Dialkyl-2,4-diimino-6-oxypyrimidin mit Säuren
158 621	„	Diäthylmalonitril mit Thioharnstoff
162 219	„	2-Thio-4,6-dioxydialkylpyrimidin mit Oxydationsmitteln
173 241	„	5-Dialkyl-2-thio-4-imino-8-oxypyrimidin mit nicht oxydierend wirkenden Säuren
171 292	„	2-Thio-4,6-diiminopyrimidin verseifen
158 890	*Merck*	Dialkylmalonylchlorid mit Guanidin
189 076	*Schering*	Diäthylmalonylguanidin mit Nitrit
201 244	„	„ „ Säuren
175 592	DR. O. WOLFES	5-Dialkyl-2-imino-4,6-dioxypyrimidin mit Alkylnitrit
174 940	*Schering*	Malonylguanidine mit Alkylierungsmitteln
204 795	BASLER CHEMISCHE FABRIK	Dialkylmalonsäure, Guanidinsalz, wasserentziehende Mittel
231 887	*Merck*	Diarylmalonester erhitzen mit Guanidin
235 802	„	Dialkylmalonester erhitzen mit Guanidin
171 147	*Heyden*	Diäthylmalonester, Guanylharnstoff, Metallalkoholate
180 119	*Merck*	Dialkylmalonsäurederivate mit Guanylharnstoff
170 586	„	Malonsäurederivate „ „
187 990	*Bayer*	Diäthylmalonester, Guanylharnstoff mit Säuren
165 223	„	Diäthyldioxycyaniminopyrimidin mit Säuren
217 946	„	Iminodialkylpyrimidine mit Halogen bzw. Halogen abspaltenden Mitteln
345 361	JOHANN A. WÜLFING	Diäthylbarbitursäurelösungen mit Hydroxyden von Calcium oder Magnesium digerieren und im Vakuum eindampfen
391 770	DR. STRAUB	Dialkylbarbitursäure mit Dinatriumphosphat

Das leicht lösliche Natriumsalz wurde von *Schering* als Medinal eingeführt, später kam es als Veronalnatrium in den Handel. Die Diäthylbarbitursäure hat ungeheure Bedeutung als Schlafmittel gewonnen. Tabletten zu 0,3 und 0,5 *g*. Medinal kann injiziert werden und findet auch als Stuhlzäpfchen Anwendung.

Die Diäthylbarbitursäure bildete den Ausgangspunkt zu zahlreichen analogen Verbindungen: Phenyläthylbarbitursäure (s. Luminal), Diallylbarbitursäure (s. Dial), Isopropyl-β-brompropenylbarbitursäure (s. Noctal), sek. Butyl-β-brompropenylbarbitursäure (s. Pernocton), Isobutylallylbarbitursäure (s. Sandoptal), Cyclohexenyläthylbarbitursäure (s. Phanodorm). *Dohrn.*

Diatomit (GRÜNZWEIG und HARTMANN, Ludwigshafen) ist eine aus Kieselgur dargestellte hochporöse Masse, die zu Steinen von beliebiger Gestalt geformt wird und als Wärmeschutzmittel dient.

Diazaminblau BR und 4 R (*Sandoz*) sind Diazotierungsfarbstoffe für Baumwolle, die, mit β-Naphthol entwickelt, gut wasch- und lichtecht sind, aber auch schon in direkter Färbung vorzügliche Lichtechtheit besitzen. Auch die Säureechtheit ist sehr gut, ebenso die Schweißechtheit der entwickelten Färbungen. Mit Hydrosulfit sind sie weiß ätzbar. *Ristenpart.*

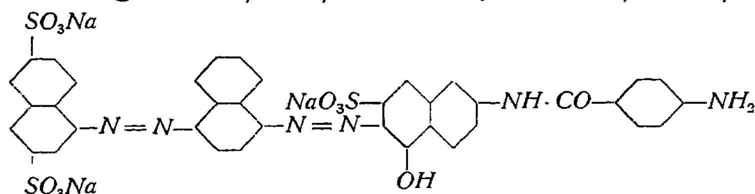
Diazanil- und Diazo-Farbstoffe (*I. G.*) sind Entwicklungsfarbstoffe vom Charakter der Diaminogenfarbstoffe. Hierhin gehören:

Diazanilblauschwarz A; Diazanilbordeaux B, 1914, mit Hydrosulfit weiß ätzbar; Diazanilrosa B; Diazanilscharlach BA, 3 BA, 4 BA, 6 BA, GA, 1921; Diazanilschwarz AV, BD, 1921; GG, 1925, OT, V.

Diazobordeaux 7 B, 1905, die mit β-Naphthol entwickelte Färbung ist mäßig lichtecht, aber wasch- und säureecht. ***Diazobraun*** G; die Marken 3 G, 1911, und 3 R, 1912, lassen sich auch mit Entwickler H (m-Phenylendiamin) und auch mit Entwickler Z (Phenylmethylpyrazolon) entwickeln. In letzterem Falle erhält man ein volles rotstichiges Gelb. Die Färbungen sind wenig lichtecht, aber alkali-, essigsäure, wasch- und reibecht, ätzbar mit Rongalit C, die Marke 3 G auch mit Zinkstaub und mit Chlorat. Die Farbstoffe sind nicht empfindlich gegen Metalle, eignen sich auch für Seide und für die Apparatefärberei.

Diazobrillantblau BBL extra, 1923, mit Rongalit ätzbar.

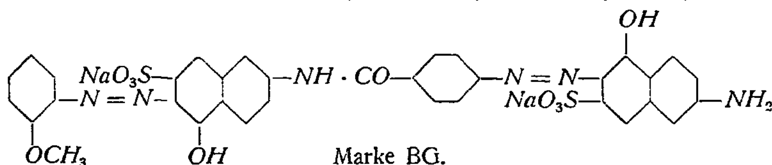
Diazobrillantgrün 3 G, 1923, nach *Fierz*, Farbstoffe, S. 157, der Trisazo-



farbstoff aus 1-Naphthylamin-3,6-disulfosäure- → -1-Naphthylamin- → -p-Aminobenzoyl-J-säure, wird mit Phenylmethylpyrazolon entwickelt; auch für Apparatefärberei, Seide, Halbwolle und Halbseide; mit Rongalit CL ätzbar.

Diazobrillantorange GR extra, 1907, und 5 G extra, 1913, sind nicht metallempfindlich und für die Apparatefärberei geeignet.

Diazobrillantscharlach B extra, 3 B extra, 6 B extra, 1904; 2 BL extra *konz.*,



Marke BG.

1905; 5 BL extra, 1907; PR extra, 1908; BA extra, 1909; BG extra, 1911; ROA extra, ROR extra, S 4 B; Disazofarbstoffe aus o-Anisidin und p-Aminobenzoyl-2,5,7-aminonaphtholsulfosäure, gekuppelt mit J-Säure bzw. deren Amino-aryl- oder -acidylabkömmlingen. *D. R. P.* 204 102, 205 661, 205 666 (*M. L. B.*; *Friedländer* **9**, 393, 394, 398). Die Marke S 4 B, 1914, gibt ein klares, mercerisierechtes Scharlach und ist auch für Halbwolle, Halbseide und Kunstseide geeignet.

Diazodunkelblau 3 B, 1908, mäßig echt.

Diazoechtschwarz B, 3 B, SD, VB liefern mit Entwickler A (β-Naphthol) ein licht- und waschechtes Schwarz. 3 B und SD sind auch schon in direkter Färbung auf Baumwolle brauchbar.

Diazogenblau RR.

Diazogenrot B, 1909; billiger Ersatz für Türkischrot in einzelnen Fällen; auch für Apparatefärberei geeignet.

Diazogenschwarz T.

Diazogeranin B extra, 1908, liefert koch- und überfärbeechte Rosa.

Diazogrün 3 G.

Diazoindigoblau BR extra, 1901 = Diaminogen B extra, Bd. III, 548; 2 RL, 4 RL, 1904; 3 RL, 4 GL extra, 1910; sie sind wasch-, säure-, licht- und überfärbeecht, nicht metallempfindlich, mit Rongalit ätzbar und auch für Seide geeignet.

Diazolichtfarbstoffe, vorzüglich lichtecht; auch die übrigen Echtheitseigenschaften sind gut. Hierhin gehören:

Diazolichtbordeaux BL 1910; auch für Apparatefärberei; mercerisierecht.

Diazolichtgelb G, 1911, 2 G, 1912; aus p,p'-Diaminodiphenylharnstoffdisulfosäure und 2 *Mol.* Nitrobenzoylchlorid und reduziert. Die farblos „gefärbte“ Baumwolle wird beim Entwickeln mit Entwickler Z (Phenylmethylpyrazolon) gelb.

Diazolichtgrün BL 1911; Trisazofarbstoff aus 1,4-Diaminonaphthalinsulfosäure, 1-Naphthylamin-7-sulfosäure (Cleve), 2,8-Aminonaphthol-6-sulfosäure und Methylketol; mit Entwickler A, die Marke GF, 1913, mit Entwickler Z zu entwickeln; mit Rongalit ätzbar.

Diazolichtrot 5 BL, 1912; 7 BL, 1909; mit Rongalit ätzbar.

Diazolichtscharlach BL, 1913, auch für Seide und Kunstseide sowie für Apparatefärberei geeignet, ätzbar mit Rongalit.

Diazomarineblau BP 25, 1904, liefert mit β-Naphthol ein echtes Blau.

Diazoolive G, 1910, der Trisazofarbstoff aus Benzidin, Salicylsäure und 1,8-Aminonaphtholsulfosäure, gekuppelt mit p-Phenylendiamin, wasch- und überfärbeecht, letzteres besonders mit Entwickler H (m-Phenylendiamin); nicht metallempfindlich und mit Rongalit ätzbar.

Diazoreinblau B und 3 G, 1909, 3 GL, 1910, waschecht und leicht ätzbar, 3 GL besonders lichtecht.

Diazorubin B 1902; mäßig lichtecht, aber gut waschecht.

Diazoschwarz BHN, entspricht Diaminschwarz BH (Bd. III, 649). Verwandt sind die Marken OB und OT, 1910, die mit Entwickler A, H oder Z entwickelt werden, nicht metallempfindlich und leicht ätzbar sind. *Ristenpart.*

Diazo-Farbstoffe (*Ciba*) sind wie die vorhergehende Gruppe Entwicklungsfarbstoffe. Sie sind mit Hydrosulfit weiß ätzbar.

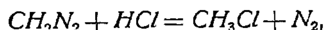
Hierhin gehören:

Diazoblauschwarz extra, mit β-Naphthol entwickelt blauschwarz, mit Toluylendiamin tiefschwarz; Diazobraun BW, 2 GW, RW, 3 RW, SW. Die Marke SW gibt mit Gelbentwickler C, β-Naphthol und Toluylendiamin Olive. Die anderen Marken geben gelb-dunkelrotbraune Töne.

Diazoechtblau BW, 2 GL, 2 RW, 4 RW, 4 GW *konz.*, 6 GW *konz.*, 6 RW liefern, mit β-Naphthol entwickelt, blaue bis rotblaue Töne; Diazoechtgelb 3 GLL, 3 RL, mit Gelbentwickler C entwickelt, dienen auch zum Färben von Seide. 3 GLL ist sehr lichtecht; Diazoechtgrün BL und GL. Diazoindigoblau BR; Diazoschwarz B, OT, BW, VB, VG werden sowohl mit β-Naphthol als auch mit Toluylendiamin entwickelt. *Ristenpart.*

Diazomethan, Azomethylen, $CH_2\!<\!{N \atop N}\!\|$ oder $CH_2 = N \equiv N$, von H. v. PECHMANN 1894 (*B.* **27**, 1888, [1894]; **28**, 855 [1895]; **31**, 2640 [1898]) entdeckt, ist der einfachste und typische Vertreter der aliphatischen Diazoverbindungen. Über seine Konstitution s. A. ANGELI, *Gazz. Chim. Ital.* **24**, II, 46 [1894]; J. THIELE *B.* **44**, 2522, 3336 [1911]; H. LINDEMANN, H. THIELE, *B.* **61**, 1529 [1928]. Es ist ein gelbes, äußerst giftiges Gas, das sich im Kältegemisch zu einer tiefgelben, leicht beweglichen Flüssigkeit verdichten läßt. Sie siedet bei -24 bis -23^0 und erstarrt bei -145^0 zu einer schwach gelben Krystallmasse (H. STAUDINGER und O. KUPFER, *B.* **45**, 501 [1912]).

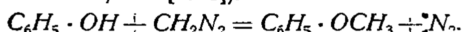
Diazomethan bleicht Kork. Während es als Gas und Flüssigkeit äußerst explosiv ist, ist es in ätherischer Lösung, deren man sich meist zur Ausführung von Reaktionen bedient, ungefährlich und relativ beständig. Gegen zahlreiche Reagenzien verhält es sich wie eine aromatische Diazoverbindung, indem es seinen Stickstoff völlig als Gas abspaltet. Neben diesem liefert es bei der Einwirkung von Salzsäure Methylchlorid:



$$CH_2N_2 + HCl = CH_3Cl + N_2,$$

mit Jodlösung Methylenjodid u. s. w. Die Reduktion mit Natriumamalgam führt glatt zu Methylhydrazin. Im Sonnenlicht polymerisiert sich die Verbindung zu Dihydrotetrazin, $H_2C\!<\!{N = N \atop N = N}\!>\!CH_2$.

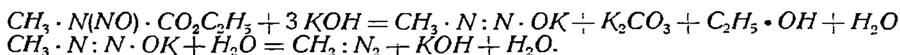
Mit Diazomethan kann man Amine und Phenole in Methylderivate, anorganische und organische Säuren glatt in ihre Methylester überführen (V. PECHMANN, *B.* 28, 855, 1624 [1895]; WEGSCHEIDER und GEHRINGER, *Monatsh. Chem.* 24, 364 [1903]).



$$C_6H_5 \cdot OH + CH_2N_2 = C_6H_5 \cdot OCH_3 + N_2.$$

Ausgezeichnet ist die Verbindung ferner durch ihre Fähigkeit, sich mit Substanzen ungesättigter Natur zu kondensieren, so mit Acetylen zu Pyrazol (H. V. PECHMANN, *B.* 31, 2950 [1898]), mit Äthylen zu Pyrazolin.

Diazomethan entsteht bei Einwirkung von methylalkoholischer Kalilauge auf die ätherische Lösung von Nitrosomethylurethan, $CH_3 \cdot N(NO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, in einer Ausbeute von 50% d. Th. Als Zwischenprodukt ist methyldiazosaures Kalium, $CH_3 \cdot N = N \cdot OK$, anzunehmen, das durch Wasser zersetzt wird:



$$CH_3 \cdot N(NO) \cdot CO_2C_2H_5 + 3\,KOH = CH_3 \cdot N : N \cdot OK + K_2CO_3 + C_2H_5 \cdot OH + H_2O$$
$$CH_3 \cdot N : N \cdot OK + H_2O = CH_2 : N_2 + KOH + H_2O.$$

Deshalb wird die Ausbeute wesentlich besser, wenn man erst das Zwischenprodukt isoliert und es bei Anwesenheit von Äther vorsichtig mit Wasser behandelt, also ohne Alkohol arbeitet (A. HANTZSCH und M. LEHMANN, *B.* 35, 897 [1902]). Billiger und einfacher trotz geringerer Ausbeute (etwa 25%) erhält man Diazomethan aus Hydrazin, das man mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge in Reaktion bringt (H. STAUDINGER und O. KUPFER, *B.* 45, 505 [1912]). Das Gas wird zweckmäßig in Äther aufgefangen. Auch Nitrosomethylharnstoff, $CH_3 \cdot N(NO) \cdot CO \cdot NH_2$, eignet sich zur Darstellung der Verbindung (E. A. WERNER, *Journ. chem. Soc. London* **115**, 1093 [1919]).

Zur Gehaltsbestimmung einer ätherischen Lösung bedient man sich am besten einer organischen Säure, wie p-Nitrobenzoesäure, von der man eine bestimmte überschüssige Menge anwendet. Die Säure geht in den Methylester über. Nach Vollendung der Veresterung verdünnt man mit Wasser und titriert die unverbundene Säure mit $n/_{10}$-Barytwasser (E. K. MARSHALL JUN. und S. F. ACREE, *B.* 43, 2323 [1910]).

Diazomethan dient zur Herstellung wissenschaftlicher Präparate, namentlich als Methylierungsmittel (z. B. von Kodein aus Morphin). Als solches hat es vor anderen den Vorteil, daß es schon in der Kälte reagiert. Deshalb hat man bei seiner Anwendung Umlagerungen nicht zu befürchten und benutzt es gern zur Konstitutionsbestimmung tautomerer Verbindungen (DEGNER und V. PECHMANN, *B.* **30**, 646 [1897]).

Literatur: A. HANTZSCH und G. REDDELIEN, Die Diazoverbindungen. Berlin 1921. *G. Cohn.*

Diazophenyl-Farbstoffe (*Geigy*) sind Entwicklungsfarbstoffe vom Charakter der Diaminazo- und Diaminogenfarbstoffe (*I. G.*) Hierhin gehören:

Diazophenylblau AI, BR, 2 R, 2 RW, RW; Diazophenylbordeaux B; Diazophenylorange R; Diazophenylrot B, 3 B, BN, G, R; Diazophenylschwarz D, N, V, ZV und Diazophenylviolett 5 R. *Ristenpart.*

Diazophenylecht-Farbstoffe (*Geigy*) sind Entwicklungsfarbstoffe vom Charakter der Diazolichtfarbstoffe (*I. G.*). Hierhin gehören:

Diazophenylecht-blau BBL, RL; -gelb 3 GL, 3 RL; -grün BL und -rot 7 BL, 2 BL, BL. *Ristenpart.*

Diazotieren nennt man die Operation, mittels deren man die NH_2-Gruppe eines aromatischen Amins durch den Komplex N_2Cl (N_2—SO_3H u. s. w.) ersetzt. Sie wird zur Herstellung von Azofarbstoffen (Bd. **II**, 24) und wissenschaftlichen Präparaten (s. Diazoverbindungen) vorgenommen. Theorie, Geschichte und Bedeutung des Verfahrens möge in den zitierten Artikeln nachgelesen werden. An dieser Stelle wird ausschließlich die Technik des Verfahrens behandelt.

Im allgemeinen verwendet man zur Gewinnung von Farbstoffen nur wässerige Lösungen bzw. Suspensionen der Diazoniumverbindungen. Da aber ihre Herstellung dem Färber und Drucker, der Azofarbstoffe häufig auf der Faser erzeugt, nicht unerhebliche Schwierigkeiten bereitet, so ist man hie und da dazu übergegangen, Diazoverbindungen in fester, haltbarer Form zu bereiten. Die Diazotierung auf der Faser ist unter Druckerei und Färberei beschrieben.

1. Herstellung einer Diazoniumlösung. Die vom Entdecker der Diazoverbindungen, PETER GRIESS, ursprünglich angewendete salpetrige Säure kommt technisch kaum zur Verwendung. Statt ihrer benutzt man nach MARTIUS' Vorschlag (vgl. V. MEYER und G. AMBÜHL, *B.* 8, 1073 [1875]) Natriumnitrit, das man auf die saure Lösung des Amins einwirken läßt. Dieses wird gewöhnlich in etwa 10 Tl. Wasser suspendiert und mit $2^1/_2$—3 Äquivalenten Salzsäure, seltener Schwefelsäure, in Lösung gebracht. In der Technik wird oft die Schwefelsäure bevorzugt, weil sie sehr billig ist. Ein Nachteil bei ihrer Verwendung ist, daß mit dem durch Kupplung aus der Diazolösung gewonnenen Farbstoff häufig Glaubersalz aus-

krystallisiert, das ihn verdünnt und manchmal unfiltrierbar macht. Bei unlöslichen Aminen oder ihren Derivaten (Sulfosäuren) genügt oft auch eine Suspension. Zu der Flüssigkeit läßt man die berechnete Menge (1 *Mol.* $NaNO_2$ auf 1 NH_2) zulaufen. Die Diazotierung ist vollendet, wenn eine Probe der Lösung Jodkaliumstärkepapier auch noch nach einigem Stehen schwach bläut. Kongopapier muß gebläut werden. Man soll jede Diazotierung mit beiden Reagenspapieren kontrollieren. Bei leicht löslichen Aminen verläuft die Reaktion fast momentan (*Friedländer* I, 542); bei suspendierten erfordert sie aber mehrere Stunden zur Vollendung. Um schwer lösliche Körper, wie Sulfanilsäure oder Naphthionsäure, in feinste Verteilung, wie sie zur schnellsten Durchführung des Prozesses notwendig ist, zu bringen, löst man sie in verdünnter Alkalilauge oder Sodalösung und fällt sie mit Salzsäure wieder aus. Da die meisten Diazoniumsalzlösungen durch Wärme mehr oder weniger leicht zersetzt werden, so ist meist sorgfältige Kühlung, die von außen oder innen erfolgen kann, notwendig. Über die Beständigkeit der Diazoverbindungen in Lösung vgl. E. TASSILLY, *Bull. Soc. chim. France* [4] **27**, 19 [1920]; H. R. LEE, *Journ. Ind. engin. Chem.* **13**, 1049 [1921]. Als Temperaturoptimum für die Diazotierung des Anilins, der Toluidine, des α-Naphthylamins und des p-Aminoacetanilids ist 0–2° zu betrachten, während die Nitraniline, Benzidin, Tolidin und Dianisidin zweckmäßig bei etwa 10°, manche Basen, wie z. B. Aminoazobenzol, Pikraminsäure u. s. w., bei noch höherer Temperatur diazotiert werden (CAIN und THORPE, The synthetic Dyestuffs, 1905, 226). Die Fabrikation ist die denkbar einfachste. In einem Holzfaß wird die Nitritlösung hergestellt. Man läßt sie mittels eines Hebers in ein tiefer stehendes Faß fließen, in dem sich die Lösung bzw. Suspension des Amins befindet. Ein Rührwerk sorgt für schnelle Vermischung.

Einige Beispiele: Benzoldiazoniumchlorid: Man löst 93 *kg* Anilin in 300 *l* Wasser und 250 *l konz.* Salzsäure, läßt etwas erkalten und gibt bei 40° so viel Eis hinzu, daß die Temperatur auf 0° fällt und noch überschüssiges Eis vorhanden ist. Dann läßt man unter gutem Rühren eine 20%ige Lösung von 70 *kg* Natriumnitrit hinzufließen. In ½ h ist die Diazotierung beendet. Analog verfährt man beim Diazotieren von Toluidinen, Xylidinen, m-Nitranilin u. s. w. Einigen Modifikationen unterliegt die Diazotierung des α-Naphthylamins. Man löst 143 *kg* Base in 222 *kg* 30%iger Salzsäure und 1000 *l* heißem Wasser, kühlt mit 2000 *kg* Eis auf 0° ab, gibt 600 *kg* Salz hinzu und, nachdem die Temperatur auf – 5° gefallen ist, 200 *kg* 20%ige Schwefelsäure. Dann läßt man rasch 70 *kg* 100%iges Nitrit in 20%iger Lösung zufließen. Das schwerlösliche Naphthylamin geht schnell in Lösung, während die Diazotierung erfolgt. Die Temperatur bleibt dabei unter 0°. 180 Tl. Benzidinbase werden mittels 200 *Vol.-Tl.* Salzsäure (22° *Bé*) in 1000 Tl. kochendem Wasser gelöst. Man läßt langsam abkühlen, versetzt mit 2000 Tl. Eis und 340 *Vol.-Tl.* Salzsäure und läßt die theoretische Menge Nitritlösung (290 : 1000) hinzulaufen. Tolidin und Dianisidin dürfen nicht mit der Salzsäure gekocht werden. Man läßt diese Basen zweckmäßig mit der Hälfte der nötigen Salzsäure über Nacht stehen und gibt am anderen Tage den Rest der Salzsäure und das Eis hinzu. Die Diazotierung erfolgt dann, wie angegeben.

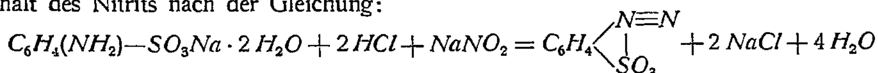
Zur Diazotierung von Sulfanilsäure löst man 173 *kg* derselben in 55 *kg* Soda und 1000 *kg* Wasser, gibt 250 *kg* Salzsäure hinzu und läßt unter Rühren 350 *l* 20%ige Nitritlösung zufließen. Die Temperatur darf bis auf 15° steigen. Analog verfährt man bei der Diazotierung von Naphthionsäure, Nitranilinsulfosäure, Chloranilinsulfosäure, Diaminostilbendisulfosäure und Primulinsulfosäure.

Das technische Natriumnitrit ist etwa 95–98%ig. Zur Diazotierung genügt es meist, wenn man sein *Mol.-Gew.* statt mit 69 mit 70–72 ansetzt. Zur genauen Gehaltsbestimmung muß man es mit Permanganat titrieren:



$$2\,KMnO_4 + 5\,HNO_2 + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 3\,H_2O + 5\,HNO_3.$$

Die Titrierung gibt immer etwas zu hohe Werte, weil durch das Permanganat auch alle anderen oxydablen Substanzen mitbestimmt werden. Zweckmäßiger, weil den Verhältnissen der Technik entsprechend, ist es deshalb, die Diazotierung von Sulfanilsäure, welche absolut quantitativ verläuft, zur Ermittlung des Nitritgehalts zu verwenden. Man löst eine genau gewogene Menge (etwa 2 *g*) reines krystallisiertes sulfanilsaures Natrium in 350 Tl. Wasser, fügt 10 cm^3 Salzsäure und so lange Nitritlösung hinzu, daß Jodkaliumstärkepapier gerade und bleibend gebläut wird. Alsdann berechnet sich der Gehalt des Nitrits nach der Gleichung:



$$C_6H_4(NH_2)\text{—}SO_3Na \cdot 2\,H_2O + 2\,HCl + NaNO_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N{\equiv}N \\ | \\ SO_3 \end{matrix}\right. + 2\,NaCl + 4\,H_2O$$

(W. VAUBEL, Quantitative Bestimmung organischer Verbindungen, 1902, II, 251).

Bariumnitrit, welches vor dem Natriumnitrit den Vorzug hat, daß es trotz enormer Löslichkeit nicht hygroskopisch ist und, falls man es in schwefelsaurer Lösung anwendet, eine von

anorganischen Salzen freie Diazoniumlösung liefert, wird technisch nicht angewendet (O. N. WITT und LUDWIG, *B.* 36, 741 [1903]; 37, 382 [1904]).

Das hier geschilderte Diazotierungsverfahren muß in vielen Fällen modifiziert werden, um quantitative Ausbeuten zu erzielen und Nebenreaktionen zu vermeiden. Manche Amine neigen dazu, sich mit ihrer Diazoniumverbindung zu einem Diazoaminokörper zu vereinigen. Diese sekundäre Reaktion wird durch größere Säuremenge und durch sehr schnellen Zusatz des ganzen Nitritquantums — ev. in fester Form — gehindert. So wird die Diazotierung des p-Nitranilins zweckmäßig, wie folgt, vorgenommen:

Man löst 145 *kg* technisches p-Nitranilin in 300 *l* *konz.* Salzsäure und 300 *l* Wasser bei 80—90° und gießt die Lösung unter Rühren auf ein Gemisch von 500 *l* Wasser und 500 *kg* Eis. Die Temperatur wird dann etwa 8° betragen. Dann läßt man eine 20%ige Lösung von 70 *kg* Nitrit möglichst schnell unter die Oberfläche der Flüssigkeit laufen. Die Temperatur steigt auf etwa 15°, während eine klare Lösung des Diazoniumsalzes entsteht.

Bei Verwendung schwächerer Basen muß die Konzentration der Säure noch größer sein. Man ist deshalb manchmal genötigt, mit Nitrosylschwefelsäure oder einer Lösung von Nitrit in *konz.* Schwefelsäure zu arbeiten.

So verrühren *M. L. B.* (*D. R. P.* 241 985) 112 Tl. 1-Aminoanthrachinon in 375 Tl. Monohydrat, tragen bei 0° 40 Tl. pulverisiertes Nitrit ein und rühren kurze Zeit. Durch Zusatz von Eis wird die Diazoverbindung als Niederschlag abgeschieden. Dieselbe Arbeitsweise ist nötig, wenn man die Diazoverbindungen später eingreifenden Operationen (Nitrieren, Chlorieren u. s. w.) unterwerfen will. Man löst beispielsweise (*M. L. B.*, *D. R. P.* 224 387) 23 *kg* 1-Aminonaphthalin-5-sulfosäure in 200 *kg* *konz.* Schwefelsäure und fügt bei etwa 10° 13 *kg* Nitrosylschwefelsäure, gelöst in etwa 50 *kg* *konz.* Schwefelsäure, hinzu. Man rührt noch einige Stunden bei 10—20° und kann dann die Lösung der Diazoniumverbindung direkt nitrieren. Besonders angebracht ist die Verwendung stark *konz.* Säure, wenn am Benzolkern mehrere negative Gruppen haften, wie im Dinitro-p-toluidin (A. CLAUS und C. BEYSEN, *A.* 266, 224 [1891]), die die Basizität stark schwächen, zumal wenn sie der NH_2-Gruppe benachbart sind. Auch in Eisessig kann man mit Nitrosylschwefelsäure oder einer Lösung von Natriumnitrit in Monohydrat Diazotierungen glatt durchführen, so die des 4-Chlor-2,6-dinitranilins, die des Pikramids u. s. w. (E. MISSLIN, *Helv. chim. Acta* 3, 626 [1920]).

Nach einem von O. N. WITT (*B.* 42, 2953 [1909]; *D. P. a.* W 28063 [1907]) angegebenen Diazotierungsverfahren verwendet man als Lösungsmittel sehr schwach basischer Amine, wie des Dinitranilins oder 2,6-Dichlor-p-nitranilins, hochkonzentrierte Salpetersäure und erzeugt die nötige salpetrige Säure durch Reduktion dieser Säure mittels Kaliumpyrosulfits (Kaliummetabisulfits), $K_2S_2O_5$ (vgl. L. ELION, *Rev. Trav. Chim. Pays-Bas* 42, 145, 513 [1923]; W. FUCHS, ebenda 42, 511 [1923]). Die Methode ist ohne technischen Wert. Dasselbe gilt für ein Verfahren von E. KNECHT (*Journ. chem. Soc. London* 125, 1537 [1924]), der mit Salpetersäure und Titantrichlorid diazotiert: $C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl + HNO_3 + 2\,TiCl_3 + 2\,HCl = C_6H_5 \cdot N_2Cl + 2\,TiCl_4 + 3\,H_2O$.

Größere Bedeutung scheint einem neuen Diazotierungsverfahren der *I. G.* (*D. R. P.* 462149) zuzukommen. Man führt die Base mit Chlorsulfonsäure bei Gegenwart von Pyridin in eine Sulfaminsäure über, die man als Natriumsalz isoliert. Dieses läßt sich leicht mit Nitrit und Salzsäure unter Abspaltung der SO_3H-Gruppe in die Diazoverbindung überführen. Das Verfahren ist mannigfachster Anwendung fähig.

Vielfach ist es vorzuziehen, die Base mit dem Nitrit zusammen — gelöst oder in Pastenform — in die verdünnte Säure hineinzubringen. Einige technisch wichtige Beispiele: Man mischt in einem Bottich 50 *kg* Salzsäure (12° *Bé*), Eis und Wasser, so daß das Gesamtvolumen 175 *l* beträgt. Andererseits rührt man 14 *kg* p-Nitranilin mit einer Lösung von 7 *kg* Nitrit in 23 *l* Wasser an und läßt diese Mischung unter Umrühren in die Salzsäure einfließen. Dann rührt man noch etwa $^1/_2$ h. Ganz analog verfährt man mit o-Nitrophenetidin (*M. L. B.*, *D. R. P.* 64510). 2,1 *kg* p-Aminoazobenzol, 750 *g* Nitrit und 5 *l* Wasser werden zusammen feinst vermahlen. Die Paste wird in eine 25° warme Lösung von 4 *l* Salzsäure (22° *Bé*) und 13 *l* Wasser eingetragen. Es entsteht eine klare Lösung des Diazoniumsalzes. Eine Lösung von 100 *kg* Primulin (*Clayton*, *D. R. P.* 51331) und 10 *kg* Nitrit in 3000 *l* Wasser läßt man allmählich zu einer eisgekühlten Mischung von 130 *kg* Salzsäure (1,16) und 1000 *l* Wasser fließen. — Eine Mischung von 600 *l* Wasser und 55 *kg* Salzsäure wird durch Eiszusatz auf 0° abgekühlt. Zu der Flüssigkeit läßt man eine 0° kalte Lösung von 10,8 *kg* m-Phenylendiamin und 10,4 *kg* Nitrit in 5000 *l* Wasser zufließen (W. EPSTEIN, *D. R. P.* 103 660; s. auch unten).

Auch das umgekehrte Verfahren, das Amin in die Lösung von Nitrit in Säure, also in einen Überschuß von salpetriger Säure zu bringen, ist manchmal von Vorteil, so, wenn die Diazoniumverbindung mit überschüssigem Amin rasch zu Farbstoffen kuppelt. Am ausgeprägtesten ist diese Neigung bei dem m-Phenylendiamin, das in Bismarckbraun übergeht.

Man verdünnt 80 *Vol.-Tl.* rauchender Salzsäure mit der 5fachen Menge Eis und fügt eine kalte Lösung von 15 Tl. Nitrit hinzu. In die Mischung läßt man eine angesäuerte Lösung von 9 Tl

Phenylendiamin-chlorhydrat rasch unter Umrühren einlaufen (E. TÄUBER und F. WALDEN, *B.* 30, 2901 [1897]; A. HANTZSCH und H. BORGHAUS, *B.* 30, 93 [1897]). Ebenso verfährt man bei der Diazotierung von 1,2,4-Toluylendiamin (W. EPSTEIN, *D. R. P.* 103 685) und Chlor-m-phenylendiamin.

Viele Aminosulfosäuren sind so schwer löslich, daß man sie auf indirektem Wege diazotieren muß. Man löst sie mittels Soda in Wasser, gibt das Nitrit hinzu und läßt die Mischung in die Säure fließen.

32 *kg* Benzidindisulfosäure löst man unter Zusatz von 11 *kg* Soda in 300 *l* heißem Wasser, gibt bei 20° 14 *kg* 100%iges Nitrit hinzu und läßt die Lösung in ein Gemisch von 60 *l* 30%iger Salzsäure, 200 *l* Wasser und 100 *kg* Eis laufen. Die Temperatur kann auf 25° steigen. Häufig scheidet sich die Tetrazoverbindung als schwerlöslicher, grobkrystallinischer Niederschlag ab, der nicht kuppelt. Man gibt dann bei Eiskälte so viel Natronlauge hinzu, daß sich lösliches Natriumdiazotat bildet.

o-Diamine geben überhaupt keine Tetrazoverbindungen, p-Phenylendiamin gibt ein Gemisch (*M. L. B.*, *D. R. P.* 128 619) von Di- und Tetrazoverbindung (R. NIETZKI, *B.* 17, 1352 [1884]; P. GRIESS, *B.* 19, 319 [1886]). Will man letztere rein erhalten, so muß man von der Diazoniumverbindung des p-Nitranilins oder p-Aminoacetanilids ausgehen, in ersterer durch Reduktion, in letzterer durch Abspaltung des Acetyls (*BASF, D. R. P.* 205 037) die Aminogruppe erzeugen und die erhaltene Base erneut diazotieren. Nitro-p-phenylendiamin läßt sich auch mit überschüssiger salpetriger Säure nur einseitig diazotieren (C. BÜLOW, *B.* 29, 2285 [1896]). In der m-Toluylendiaminsulfosäure wird durch 1 *Mol.* Nitrit glatt die eine NH_2-Gruppe diazotiert, während die andere unangegriffen bleibt. Im Benzidin gelingt einseitige Diazotierung nicht direkt. Man gelangt aber auf einem Umwege zum Ziel, indem man die Tetrazoverbindung des Diamins mit der äquimolekularen Menge Benzidinchlorhydrat umsetzt (E. TÄUBER, *B.* 27, 2627 [1894]). Das Verfahren ist aber ohne technischen Wert.

Amine mit o-ständigen negativen Gruppen (Halogen, Sulfo, Nitro, auch Methoxy) lassen sich zwar wie andere Basen diazotieren, haben aber die Eigentümlichkeit, einen Substituenten leicht gegen Hydroxyl auszutauschen. So tauscht die Diazoverbindung des 4-Chlor-2,6-dinitro-anilins schon beim Eingießen ihrer schwefelsauren Lösung in Wasser eine Nitrogruppe gegen *OH* aus. Dasselbe tut die Diazoverbindung der 2,6-Dinitro-anilin-4-sulfosäure, wenn man ihre mineralsaure Lösung neutralisiert, und ähnlich verhält sich Pikramid (E. MISSLIN, *Helv. chim. Acta* 3, 625 [1920]). 2,4,6-Tribromanilin tauscht bei der Diazotierung ein o-ständiges Brom gegen Hydroxyl aus (K. J. P. ORTON, *Journ. chem. Soc. London* 93, 796 [1903]), α-Naphthylamin-2,4-disulfosäure die o-ständige Sulfogruppe, wenn man die diazotierte Verbindung mit Acetaten oder Carbonaten stehen läßt (*BASF, D. R. P.* 156 440), wobei man zweckmäßig das abgespaltene SO_2 mit Hypochlorit zu Schwefelsäure oxydiert (*BASF, D. R. P.* 160536). Analoge Fälle sind von NOELTING und BATTEGAY (*B.* 39, 79 [1906]) sowie in den *D. R. P.* 78834 (*BASF*), 145 906 (*BASF*), 148 085 (*M. L. B.*), 153 298 (*BASF*) und 158 532 (*M. L. B.*) beschrieben.

Manche Naphthalinderivate lassen sich nur bei Abwesenheit von freier Mineralsäure, dann aber ganz glatt diazotieren, während bei deren Gegenwart Oxydation (Naphthochinonbildung) stattfindet, so z. B. 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure (*t. Meer, D. R. P.* 155 083). 24 Tl. der Säure werden in kaltem Wasser mit Hilfe von Soda oder Natriumacetat gelöst; zu der ev. filtrierten Lösung fügt man 200 Tl. 30%ige Essigsäure, wobei die Aminosäure zum Teil ausfällt, kühlt auf 10—15° ab und läßt die berechnete Menge Nitritlösung unter Umrühren hinzufließen. Im Laufe mehrerer Stunden vollendet sich die Diazotierung (vgl. *BASF, D. R. P.* 189 179). Früher (O. N. WITT, *B.* 21, 3475 [1888]; BÖNIGER, *B.* 27, 24 [1894]) hielt man Aminonaphtholsulfosäure für undiazotierbar. Gewisse Metallsalze (Kupfer- und Zinksulfat) beschleunigen den Prozeß wesentlich, indem sie gleichzeitig — auffallenderweise — Oxydationserscheinungen unterdrücken. *Geigy* verwendet Kupfersalze (*D. R. P.* 171 024, 172 446), *Kalle* Zinkchlorid u. s. w. (*D. R. P.* 175 593,

176618, 178621, 184477). Es sind nur relativ geringe Mengen dieser Salze erforderlich, und das Verfahren ist wesentlich zufriedenstellender als das der Diazotierung bei Abwesenheit von Mineralsäuren in essigsaurer Lösung.

2. ***Herstellung fester, haltbarer Diazoniumverbindungen.*** Feste Diazoniumsalze hat schon P. GRIESS (*A.* **106**, 123 [1858]) dargestellt. Er gewann Benzoldiazoniumnitrat durch Einwirkung gasförmiger salpetriger Säure auf Anilinnitrat. E. KNOEVENAGEL (*B.* **23**, 2995 [1890]; **28**, 2048 [1895]) erhielt eine große Anzahl analoger Salze, indem er die Diazotierung in alkoholischer Lösung mit Amylnitrit durchführte. A. HANTZSCH und E. JOCHEM (*B.* **34**, 3337 [1901]) arbeiten in Eisessiglösung — wesentliche Verbesserung! —, M. STRUSZYŃSKI und W. SWIENTOSTAWSKI (*Chem. Ztrlbl.* **1911**, II, 1919) mit Nitrosylchlorid in alkoholischer Lösung. Alle so erhaltenen reinen Diazoniumsalze sind für praktische Zwecke ihrer geringen Haltbarkeit und ihrer Explosivität wegen nicht brauchbar. Die Technik bedient sich anderer Mittel, um die Diazoniumverbindungen in feste und gleichzeitig haltbare, versandfähige Form zu bringen, so daß der Färber oder Drucker das Produkt nur in Wasser zu lösen braucht, um eine sofort verwendungsfähige Diazoniumlösung zu erhalten. Zum Ziel führen 3 Verfahren. Man versetzt die Diazoniumverbindung entweder mit anorganischen oder zweitens mit organischen Salzen oder man lagert sie drittens in die Isodiazoverbindung (Nitrosamin, s. Diazoverbindungen) um, welche durch Zusatz von Säure unmittelbar vor dem Gebrauch in die normale Substanz zurückverwandelt wird (S. TIELSCHER, *Ztschr. Farbenind.* **10**, 115 [1911]).

a) Verwendung anorganischer Salze. Bei Gegenwart überschüssiger Mineralsäure wird eine p-Nitrobenzoldiazoniumlösung so beständig (*M. L. B., D. R. P.* 85387), daß sie unterhalb 45° ohne wesentliche Zersetzung eingedampft werden kann. Die entstandene Substanz oder *konz.* Lösung behält ihre Löslichkeit gut bei. Ihre Entzündlichkeit vermindert man durch Zusatz von Natrium- oder Aluminiumsulfat.

Man diazotiert z. B. 14 *kg* p-Nitranilin mit 7 *kg* Nitrit und 17 *kg* Schwefelsäure (66°) in möglichst *konz.* Lösung, dampft in Blei- und Kupferapparaten im Vakuum bei höchstens 45° zum Sirup oder Teig ein und vermischt ihn mit der gleichen Menge wasserfreiem Natriumsulfat oder gebranntem Alaun. Natürlich kann man die Zusätze (z. B. 15 *kg* Aluminiumsulfat oder 50 *kg* Natriumsulfat) schon vor dem Eindampfen machen. Das Produkt kommt als Azophorrot PN in den Handel. Ähnlich erhält man aus 25 *kg* Dianisidin, 14 *kg* Nitrit, 35 *kg* Schwefelsäure und 60 *kg* Aluminiumsulfat das Azophorblau D und aus p-Toluidin, Benzidin, Nitrobenzidin und Tolidin analoge Substanzen.

Die Diazoniumlösungen von p-Aminoazobenzol und p-Aminobenzolazo-α-naphthylamin geben mit Zinkchlorid in Wasser leicht, in Salzsäure schwerer lösliche Doppelsalze in Form kleiner, brauner Krystalle (*M. L. B., D. R. P.* 89437). Doch finden diese Körper gleich einer Zinn-Zink-Verbindung des Diazo-p-nitranilins (*M. L. B., D. R. P.* 94495) nur beschränkte Anwendung, weil die Metalle vielfache Störungen bei der Verwendung verursachen. Wichtiger war ein Verfahren von *Cassella* (*D. R. P.* 97933). 30 *kg* p-Nitranilin werden in 50 *kg* *konz.* Schwefelsäure mittels 10 *kg* salpetriger Säure diazotiert. Der Lösung mischt man 120 *kg* wasserfreies Natriumsulfat zu. Es resultiert ein festes Gemisch vom Diazoniumsulfat und Natriumbisulfat, das unempfindlich gegen Stoß und Schlag und klar in Wasser löslich ist (Nitrazol). Die Haltbarkeit des Präparates wird noch wesentlich erhöht, wenn man erst einen Teil der benutzten Schwefelsäure mit Magnesiumoxyd absättigt, bevor man den Rest mit Natriumsulfat in Bisulfat überführt (*Cassella, D. R. P.* 281098). Vgl. ferner unterschwefligsaure Tetrazosalze des Benzidins, Dianisidins, Tolidins u. s. w. (P. BECKER, *D. R. P.* 80652).

b) Verwendung organischer Salze. Naphthalinmono-, di- und -trisulfosäuren, ferner Naphtholsulfosäuren, auch Nitrobenzolsulfosäure (P. BECKER, *D. R. P.* 81039, 86367; FABRIQUES DE PRODUITS CHIMIQUES DE THANN ET DE MULHOUSE, *D. R. P.* 88949, 92237, 94280; *Bayer, D. R. P.* 92169, 93306, 263431) sind empfohlen

worden, um Diazoniumverbindungen der Benzidingruppe, des p-Nitranilins u. s. w. in haltbare Form zu bringen. Zur Haltbarmachung des p-Nitrodiazobenzols genügt $^1/_4 - ^1/_3$ seines Gewichts an Naphthalintrisulfosäure (Paradurol, *Bayer*). Das Doppelsalz des β-naphthalinsulfosauren p-Nitrodiazobenzols mit β-naphthalinsulfosaurem Natrium, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot SO_3 \cdot C_{10}H_7 + NaO_3S \cdot C_{10}H_7 + H_2O$ (*Agfa, D. R. P.* 264 268; O. N. WITT, *Färb. Ztg.* **24**, 273), kam als Paranil A (*Agfa*) in den Handel.

Mit p-Chlorbenzolsulfosäure geben die Diazoverbindungen aus Nitranilin, Chlornitranilin, Dichloranilin, Chlor- oder Nitroaminotoluolen, Nitroaminophenolalkyläthern u. s. w. farblose bis gelbliche oder bräunliche, leicht zu trocknende, haltbare Salze.

Die haltbaren Diazoniumverbindungen finden eine gewisse Anwendung zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser (Eisfarben, s. u.).

Von haltbaren Diazoniumverbindungen sind bzw. waren im Handel: p-Nitrodiazobenzol = Azophorrot (*I. G.*), Nitrazol C (*I. G.*), Benzonitrol, Parazol (*Bayer*); Paranil (*Agfa, D. R. P.* 264 268); m-Nitrodiazobenzol = Azophororange (*M. L. B.*); Diazoverbindung des Nitro-o-anisidins = Azorosa (*I. G.*), Azophorrosa (*M. L. B.*), Rose Naphthol (FABRIQUES DE PRODUITS CHIMIQUES DE THANN ET DE MULHOUSE, *D. R. P.* 98637); Diazo-o-anisol = Azorosa A (*I. G.*); Tetrazoverbindungen des Dianisols = Echtblausalz (*I. G.*), Tetrazodianisol, gemischt mit anderen Diazoniumverbindungen = Azophorschwarz (Echtschwarzsalz der *I. G., D. R. P.* 83963).

Die unter Azofarbstoffe (Bd. **II**, 45) beschriebenen Echtbasen kommen in Form der fertigen Diazoverbindungen, meist stabilisiert über die Arylsulfonate, als Echtsalze (*I. G.*) in den Handel, z. B. Echtrotsalz B, Echtschwarzsalz K u. s. w., als Scharlachsalz R (*Ciba*), Azogenechtfarben (FABRIQUES DE PRODUITS CHIMIQUES DE THANN ET DE MULHOUSE). In neuerer Zeit arbeitet man in der Technik darauf hin, die nicht absolut lagerechten, stabilisierten Diazoverbindungen zu ersetzen durch trockene Mischungen der Chloride, Sulfate, Oxalate oder der Sulfaminsäuren der erwähnten Basen mit Bisulfat, Magnesiumammoniumchlorid, Aluminiumsulfat, Naphthalinsulfosäuren u. s. w. und Natriumnitrit. Beim Eintragen in Wasser entstehen in kürzester Zeit die fertigen Diazoniumlösungen (*Friedländer* **15**, 564 ff.).

c) Verwendung von Isodiazoverbindungen. Bekanntlich lagern sich Diazoniumsalze durch Einwirkung von Alkalien in Isodiazoverbindungen (Nitrosamine) um, deren Salze sich durch außerordentliche Beständigkeit auszeichnen. Beim Ansäuern ihrer Lösung erhält man eine sofort gebrauchsfähige Diazoniumlösung (*BASF, D. R. P.* 80263; s. Diazoverbindungen). Als „Nitrosaminsalz" kommt das p-Nitrophenylnitrosaminnatrium auf den Markt (ERDMANN, *Chemische Ind.* **17**, 291 [1894]; P. FRIEDLÄNDER, *Chem.-Ztg.* **18**, 1186 [1894]). Zur Erzeugung von Rot mittels des Nitrosamins und β-Naphthols auf der Faser genügt die Verwendung schwacher Säuren (Kohlensäure, Essigsäure) oder solcher Salze (Oxyde), die dem Nitrosamin das Alkali entziehen können (*BASF, D. R. P.* 81791). *D. R. P.* 83010 (*BASF*) schützt die analoge Benutzung des Nitrosamins aus o-Dianisidin und β-Naphthylamin, *D. R. P.* 204 702 (THE CALICO PRINTERS ASSOCIATION LTD. und E. A. FOURNEAUX, übertragen auf *BASF*) statt des Naphthols die Verwendung von 2-Naphthol-1-sulfosäure und das *D. R. P.* 238 841 (HEILMANN & CIE.) die Verwendung der 2-Oxy-naphthoesäure-(1). Die beiden Säuren werden im Druck als Grundierung verwendet, weil ein Naphtholgrund längeres Dämpfen nicht aushält. Bei der Darstellung des Nitrosamins aus o-Dianisidin (*D. R. P.* 81206) ist ein sehr großer Überschuß von Ätznatron nötig, um die Umlagerung zu bewirken. Man kommt mit viel weniger Natron aus, wenn man die Arylsulfonate der Tetrazoverbindung mit Alkali behandelt, z. B. das Salz der Naphthalin-1,5-disulfosäure (*Griesheim, D. R. P.* 292 118). Die Nitrosaminsalze kommen im Gemisch mit Kupplungskomponenten, wie Naphthol AS (s. Azofarbstoffe, Bd. **II**, 45), als Druckfarbstoffe

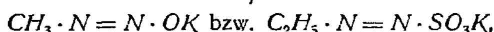
(Rapidechtfarbstoffe, *I. G.*) in den Handel. Beim Dämpfen entwickeln sich die Azofarbstoffe.

3. Diazotieren auf der Faser. 1887 fand A. GREEN, daß das von ihm erfundene Primulin (*D. R. P.* 35790), welches zuerst von BROOKE, SIMPSON & SPILLER in den Handel gebracht wurde, Baumwolle direkt färbt, und daß der gelbe Farbstoff sich auf der Faser diazotieren und mit „Entwicklern" zu Azofarbstoffen kombinieren läßt (Ingrainfarben). Ähnlich verhalten sich zahlreiche andere, direkt ziehende Azofarbstoffe, die natürlich freie Aminogruppen enthalten müssen. Man behandelt die gefärbte Baumwolle mit einer Lösung von $1^1/_2$—2% Nitrit und 5% Salzsäure (20%) für helle Färbungen und mit $2^1/_2$—3% Nitrit und $7^1/_2$% Salzsäure für dunkle Färbungen. Dann folgt die Entwicklung, über die man Näheres unter Färberei und Druckerei findet. Als Entwickler dienen zahlreiche Basen und Phenole (s. auch Azofarbstoffe, Bd. **II**, 44).

Weiter werden aber auch zahlreiche Azofarbstoffe selbst auf der Faser erzeugt, indem man diese mit der alkalischen Lösung eines Phenols (β-Naphthol) tränkt und den Stoff eine mit Natriumacetat abgestumpfte Diazolösung passieren läßt (s. Entwicklungsfarben, Bd. **II**, 44, sowie Druckerei und Färberei).

Literatur: *Fierz*, H. E. FIERZ-DAVID, Grundlegende Operationen der Farbenchemie. 3. Aufl. Berlin 1924. *G. Cohn.*

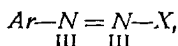
Diazoverbindungen. Diazoverbindungen der Fettreihe entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf aliphatische Amine und enthalten die Gruppe $-N{=}N-$, deren disponible Valenzen an ein und demselben Kohlenstoffatom haften. Ihr einfachster Vertreter ist das Diazomethan $CH_2\!<\!{N \atop N}\!\!\|$. Es gibt ferner aliphatische Metalldiazotate und -diazosulfonate, z. B.



$$CH_3 \cdot N = N \cdot OK \text{ bzw. } C_2H_5 \cdot N = N \cdot SO_3K,$$

die auf anderem Wege erhältlich sind.

Aromatische Diazoverbindungen existieren in zwei strukturell völlig verschiedenen Gruppen. Die eine besteht aus den Diazoniumsalzen und wird durch den Komplex $Ar{-}\overset{V}{N}{-}X$ mit $\overset{|||}{N^{III}}$, der ein 5- und ein 3wertiges Stickstoffatom enthält, charakterisiert. *Ar* bedeutet ein aromatisches Radikal, *X* einen anorganischen Rest. Das Kennzeichen der anderen Gruppe, welche die Diazoverbindungen im engeren Sinne (Diazotate, Diazocyanide und -sulfonate) umfaßt, ist der Komplex



$$Ar{-}\underset{III}{N}=\underset{III}{N}{-}X,$$

dessen beide Stickstoffatome also gleichwertig sind. Diese Substanzen, welche den Übergang zu den eigentlichen Azoverbindungen $Ar{-}N{=}N{-}Ar$ bilden, deren Stickstoffgruppe mit meist zwei aromatischen Kernen verknüpft ist, sind in zwei stereoisomeren Formen bekannt. Die normale (Syn-) Form $\begin{matrix}Ar{-}N\\ \|\\ X{-}N\end{matrix}$ ist labil, die Iso- (Anti-) Form $\begin{matrix}Ar{-}N\\ \|\\ N{-}X\end{matrix}$ stabil (HANTZSCH). Neuerdings zieht A. ANGELI (*Gazz. Chim. Ital.* **51**, I, 35 [1921]) auch wieder strukturverschiedene Formeln, wie



$$R \cdot N(:O):NH \text{ oder } R \cdot N:NH(:O),$$

für die normalen Diazotate in Erwägung, während L. CAMBI (Rend. Accad. Lincei [6] **6**, I 837; s. auch CAMBI und S. SZEGÖ, *B.* **6**, I, 2081 [1928]) die Formeln $[R \cdot N(:O):N]'$ und $[R \cdot N(\cdot O \vdots N]'$ empfiehlt.

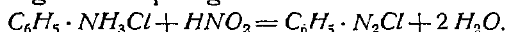
PETER GRIESS entdeckte die Diazoverbindungen und beschrieb sie in meisterhaften Versuchen (*A.* **113**, 201 [1860]; **117**, 1 [1861]; **121**, 257 [1862]; **137**, 39 [1866]). Dem Diazobenzolchlorid gab er aber die falsche Formel $C_6H_4N_2 \cdot HCl$, weil er der Meinung war, daß die Diazogruppe 2 Atome des Benzolkerns substituiere. Diese Auffassung wurde von A. KEKULÉ (Ztschr. f. Chem., N. F., **2**, 308 [1866]; Lehrbuch der organ. Chem. II, 715 [1866]) berichtigt. Von ihm rührt die Formel $C_6H_5{-}N_2Cl$ her. Sie wurde weiterhin durch die Ammoniumsalzformel $C_6H_5{-}NCl{\equiv}N$ ersetzt (C. W. BLOMSTRAND, *Journ. prakt. Chem.* [2] **53**, 169 [1896]; **55**, 481 [1897]; A. STRECKER, *B.* **4**, 786 [1871]; E. ERLENMEYER SEN., *B.* **7**, 1110 [1874]), die von

A. Hantzsch durch chemische und physikalische Untersuchungen (kryoskopisches Verhalten, elektrische Leitfähigkeit) gestützt und in ausgedehnten Diskussionen gegen E. Bamberger verteidigt wurde (vgl. A. Hantzsch, *B.* **28**, 674, 1734 [1895]; **32**, 3132 [1899]; *A.* **325**, 250 [1902]; derselbe, M. Schümann und A. Engler, *B.* **32**, 1703 [1899]; E. Bamberger, *B.* **28**, 444, 1218 [1895]; *A.* **313**, 97 [1900]; A. Goldschmidt, *B.* **28**, 2020 [1895]). Sie wird gegenwärtig von der überwiegenden Mehrzahl der Chemiker anerkannt. Will man es vermeiden, sich für die Bindung des negativen Ions an ein bestimmtes Stickstoffatom zu entscheiden, so wird man am zweckmäßigsten die Diazoniumsalze komplex schreiben, z. B. $[C_6H_5 \cdot N_2]Cl$. Die Isomerie der Diazotate wurde 1894 von C. Schraube und C. Schmidt (*B.* **27**, 514 [1894]) entdeckt. Sie lagerten das Griesssche normale Diazobenzolkalium in das beständigere, viel schwerer kuppelnde Isodiazobenzolkalium um.

Es gibt nicht nur von aromatischen (isocyclischen) Aminen Diazoverbindungen, sondern auch von heterocyclischen Aminen, die sich beispielsweise von Pyrazol, Pyrazolon, Isoxazol, Glyoxalin, Triazol, Thiazol, Pyridin und Chinolin ableiten (vgl. G. T. Morgan und H. Burgess, *Chem. News* **123**, 186 [1921]).

Die aromatischen Diazoverbindungen, welche wir an erster Stelle behandeln, haben eine ganz ungewöhnliche technische und wissenschaftliche Bedeutung erlangt. Einerseits dienen sie, in größtem Maßstabe hergestellt, zur Gewinnung der Azofarbstoffe, andererseits werden sie, weil sie den Diazoniumkomplex leicht gegen andere Radikale und Elemente auszutauschen befähigt sind, als Ausgangsmaterial zahlreicher mehr oder minder wichtiger Körper (Phenole, Halogenverbindungen u. v. a.) benutzt.

1. Diazoniumverbindungen. Sie entstehen bekanntlich aus aromatischen Basen durch Einwirkung von salpetriger Säure nach der Gleichung



$$C_6H_5 \cdot NH_3Cl + HNO_2 = C_6H_5 \cdot N_2Cl + 2\,H_2O.$$

Die Reaktion ist bimolekular (Böeseken, W. F. Brandma und H. A. J. Schontissen, *Chem. Ztrlbl.* **1920**, III, 617).

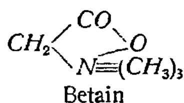
Über die Darstellung der Diazoniumsalze s. Diazotieren (S. 660) und Azofarbstoffe (Bd. **II**, 24). In fester Form sind sie nicht allzuoft dargestellt worden. Ihre typischen Eigenschaften werden am besten an Diazobenzolsalzen studiert. Meist sind sie farblose, krystallinische Substanzen von durchaus salzartigem Charakter. Man muß sie als Analoga des stark elektropositiven Phenyltrimethylammoniums, $C_6H_5{-}\overset{+}{N}(CH_3)_3$, auffassen. Deshalb werden sie von Wasser leicht mit neutraler Reaktion — nur Oxydiazoniumsalze sind sauer — aufgenommen und zeigen einen den Alkali- und Ammoniumsalzen ähnlichen Dissoziationsgrad (H. Goldschmidt, *B.* **23**, 3220 [1890]), d. h. sie sind in verdünnter wässeriger Lösung nahezu vollständig in die Ionen $C_6H_5 \cdot \overset{+}{N_2}{-}$ und $\overset{-}{Cl}{-}$ dissoziiert. Ferner liefern sie alkalisch reagierende, nur in Lösung beständige Carbonate. Die Chloride sind am leichtesten löslich, etwas schwerer die Nitrate, noch schwerer die Sulfate, die stets saure Salze darstellen. Von Alkohol werden diese Salze meist schwer, von Chloroform spurenweise, von Äther und den üblichen neutralen organischen Solvenzien fast gar nicht gelöst. Leicht lösen sie sich in Ameisen- und Essigsäure. Phenol entzieht sie sogar der wässerigen Lösung (P. Hirsch, *B.* **23**, 3707 [1890]). Es gibt auch eine ganze Anzahl schwerlöslicher Diazoniumsalze, die durch Fällung erhalten werden, so das Benzoldiazoniumpikrat (A. Baeyer und Jäger, *B.* **8**, 894 [1875]) und -perchlorat (D. Vorländer, *B.* **39**, 2741 [1906]), -thiosulfat, -ferricyanat, -wolframat, -chromat. Diazoniumsalze sind stark endothermische Verbindungen und deshalb von außerordentlicher Explosivität, die sich beim Erhitzen, teilweise auch bei Stoß und Schlag äußert (E. Bamberger, *B.* **28**, 538 [1895]; E. Knoevenagel, *B.* **28**, 2048 [1895]; A. Hantzsch, *B.* **30**, 2342 [1897]; H. Wichelhaus, *B.* **34**, 11 [1901]; P. Seidler, *D. R. P.* 46205). Feucht sind sie meist ungefährlich. Nur das Diazobenzolperchlorat

explodiert auch in nassem Zustande beim Reiben und Stoßen auf Stein und Eisen (D. VORLÄNDER, *B.* **39**, 2715 [1906]). Der Explosionspunkt des Benzoldiazoniumnitrats liegt bei 90°, der des m- bzw. p-Nitrobenzoldiazoniumnitrats bei 118° bzw. 85°. Negative Gruppen, wie NO_2 und SO_3H, pflegen die Beständigkeit zu erhöhen, so daß man manche Diazoverbindungen wie 1-Diazo-2-naphthol-4-sulfosäure ohne Zersetzung nitrieren (*Geigy*, *D. R. P.* 164 655; *Kalle*, *D. R. P.* 176 619; vgl. 1-Diazonaphthalin-5-sulfosäure, *M. L. B.*, *D. R. P.* 224 387) oder in Chlorsulfonsäure oder rauchender Schwefelsäure chlorieren (*Kalle*, *D. R. P.* 246 573, 246 574) kann. Auch die Acetylierung (*Bayer*, *D. R. P.* 206 455) gelingt bei diazotierten Aminophenolen und -naphtholen glatt, wenn N_2 und OH nicht in o-Stellung zueinander stehen (p-Aminophenol, 1,8-Aminonaphthol-3,6-disulfosäure). Bromierung der 1-Diazo-2-naphthol-4-sulfosäure s. *Sandoz*, *D. R. P.* 236 656. Alkyle erniedrigen die Stabilität. Diazoxylolsalze sind weniger beständig als Diazobenzolsalze. Von den Isomeren sind p-Derivate am beständigsten, o-Verbindungen am labilsten (G. ODDO und G. AMPOLA, *Gazz. Chim. Ital.* **26**, II, 545). In wässeriger Lösung zersetzen sich die meisten Diazoverbindungen, sobald die Temperatur den Nullpunkt wenige Grade übersteigt. Es entstehen hierbei unter Stickstoffentwicklung Phenole. Diazobenzol zersetzt sich in saurer Lösung etwa 8mal so schnell, in alkalischer etwa 1,5mal so schnell wie p-Diazotoluol (H. R. LEE, *Journ. Ind. engin. Chem.* **13**, 1049 [1921]). Doch gibt es eine ganze Anzahl beständiger Diazoniumsalzlösungen, so die des Anisidins und Phenetidins, ferner des 2,5-Dichloranilins (J. ROHNER, *D. R. P.* 193 211), des p,p-Diaminodiphenylamins (KINZLBERGER & Co., *D. R. P.* 95205), die mäßiges Erhitzen, ja sogar Kochen ihrer wässerigen Lösung ohne weiteres ertragen. Über die Beständigkeit der Diazoverbindungen s. auch E. TASSILLY, *Bull. Soc. chim. France* [4] **27**, 19 [1920]). Auffallend ist, daß die chemische Wirkung des Lichtes die Zersetzung sehr viel leichter vollbringt. Man kann hiervon zu photographischen Zwecken Gebrauch machen (ANDERSEN, Photogr. Korrespondenz **1895**; K. J. P. ORTON, J. E. COATES und F. BURDETT, *Journ. chem. Soc. London* **19**, 35 [1907]). Auch im trockenen Zustande sind viele Diazoverbindungen lichtempfindlich. So kann man die Lichtzersetzlichkeit von Diazoanhydriden zur Herstellung von Lichtpausepapieren (Diazotypien), Ozalid-Papier (*Kalle*), benutzen (G. KÖGEL und H. NEUENHAUS, *A. P.* 1 444 469; KALLE, *D. R. P.* 376 385, 381 551, 383 510).

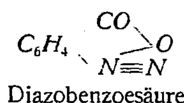
Während die Diazoniumchloride in wässeriger Lösung und fester Form farblos sind, sind die entsprechenden Bromide, Jodide und Rhodanide in festem Zustande meist gefärbt, u. zw. umso tiefer, je explosiver sie sind. Farbe und Explosivität nehmen beim Sinken der Temperatur ab (A. HANTZSCH, *B.* **33**, 2179 [1900]; H. EULER und A. HANTZSCH, *B.* **34**, 4168 [1901]).

Gleich den Trihaloiden der quaternären Ammoniumbasen, dem Kaliumtrijodid u. s. w., existieren auch Diazoniumtrihaloide, welche gut krystallisieren und leicht erhältlich sind. Ihr bekanntester Vertreter ist das Diazobenzolperbromid, $C_6H_5 \cdot N_2Br_3$, früher fälschlich als Tribromphenylhydrazin, $C_6H_5NBr—NBr_2$, aufgefaßt. Es entsteht in fast quantitativer Ausbeute durch Einwirkung von Brom auf Diazobenzolchlorid bei Gegenwart von Kaliumchlorid oder von Brom auf Phenylhydrazin (C. BÜLOW und H. SCHMACHTENBERG, *B.* **41**, 2609 [1908]; F. D. CHATTAWAY, *Journ. chem. Soc. London* **95**, 862 [1909]). Ebenso addieren Diazobenzolchloride Chlorjod (FRÖHLICH, *D. R. P.* 87970).

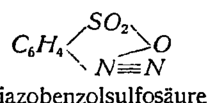
Innere Diazoniumsalze von betainähnlichem Charakter sind die freien sog. Diazobenzolsulfo- und -carbonsäuren:



Betain



Diazobenzoesäure

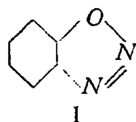


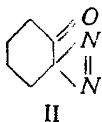
Diazobenzolsulfosäure

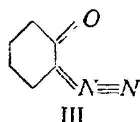
Sie sind gleich den Betainen sehr schlecht leitende, neutral reagierende Substanzen, bekannt in der o-, m- und p-Reihe. In Wasser häufig schwer löslich, sind sie relativ beständig, lassen sich aus warmem Wasser umkrystallisieren und explodieren weniger leicht und heftig als die gewöhnlichen Diazoniumsalze. Diazobenzolsulfosäure kann in kleinen Mengen unverändert aufbewahrt werden.

Den Diazoverbindungen aus Aminophenolen, wie der schon von P. GRIESS (*A.* **113**, 201 [1861]) entdeckten Diazopikraminsäure, wurde früher allgemein die

Formel I gegeben. HANTZSCH empfiehlt die zuerst von L. WOLFF (*A.* **312**, 126 [1900]) begründete Diazidformel II, STAUDINGER schließlich die Formel III. Formel II wird wohl am besten den Tatsachen gerecht.







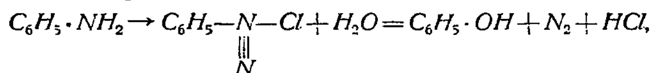
Diazoniumhydrate, $Ar \cdot N_2 \cdot OH$, dargestellt durch Umsetzung der Chloride mit Silberoxyd oder der Sulfate mit Baryt, sind nur in wässeriger Lösung bekannt. Sie zersetzen sich schon bei 0^0. Leitfähigkeit und Verseifungsgeschwindigkeit charakterisieren sie als echte Hydroxylbasen. Ihre Stärke wird im allgemeinen durch Einführung von Methyl oder Methoxyl in den Benzolkern gesteigert, durch Halogene oder Nitrogruppen herabgesetzt (W. B. DAVIDSON und A. HANTZSCH, *B.* **31**, 1612, [1898]; A. HANTZSCH und A. ENGLER, *B.* **33**, 2147 [1900]). Optisches Verhalten der Diazoverbindungen s. A. HANTZSCH und J. LIFTSCHITZ, *B.* **45**, 3011 [1912].

Die wichtigsten Reaktionen der Diazoniumsalze lassen sich nach dem Verhalten des Stickstoffkomplexes in 3 Gruppen einteilen. Entweder wird er aus dem Molekül entfernt, oder er bleibt unverändert, indem das Molekül als Ganzes reagiert, oder er unterliegt schließlich selbst einer Umformung. In allen Fällen ist eine Isolierung der Diazoniumsalze nicht notwendig. Sie werden vielmehr stets in Lösung angewendet.

a) Der Stickstoff wird aus dem Molekül entfernt.

Die folgenden Reaktionen sind besonders typisch für Diazoniumverbindungen (vgl. A. HANTZSCH, *B.* **33**, 2517 [1900]; H. EULER, *A.* **325**, 298 [1902]).

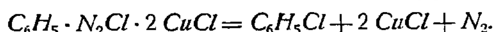
Kocht man ein Diazoniumsalz mit Wasser (P. GRIESS, *A.* **137**, 67 [1866]), so wird die Diazoniumgruppe durch Hydroxyl ersetzt. Aus Anilin entsteht also über die Diazoniumverbindung Phenol:



$$C_6H_5 \cdot NH_2 \rightarrow C_6H_5{-}\underset{\underset{N}{|||}}{N}{-}Cl + H_2O = C_6H_5 \cdot OH + N_2 + HCl,$$

aus Benzidin p-Diphenol. Am glattesten reagieren stets die Sulfate. Abwesenheit freier salpetriger Säure ist eine wesentliche Bedingung, reine Produkte zu erhalten. Wenn die Siedetemperatur der Flüssigkeit nicht zur Zersetzung ausreicht, so erhöht man sie durch Zusatz mäßig verdünnter Schwefelsäure oder von Salzen, wie Natriumsulfat (O. HEINICHEN, *A.* **253**, 280 [1889]). So erhält man z. B. Guajacol aus der Diazoverbindung des o-Anisidins erst bei einer Temperatur von 135^0 (*Kalle, D. R. P.* 95339). Anwesenheit von Kupfersulfat erleichtert die Reaktion ungemein, s. *Monnet, D. R. P.* 167 211, und Bd. **II**, 657. Unterwirft man eine Diazoniumnitratlösung dem Kochprozeß, so findet gleichzeitig neben der Hydroxylierung eine Nitrierung statt (Darstellung von m-Nitro-p-kresol aus p-Toluidin, R. BROSCH und G. FREYSS, *B.* **24**, 1960 [1891]).

Der Austausch der Diazoniumgruppe gegen Halogen vollzieht sich sehr glatt unter dem Einfluß von Kupferoxydulsalzen (SANDMEYERsche Reaktion, *B.* **17**, 1633, 2650 [1884]; **18**, 1492 [1885]; **23**, 1880 [1890]; H. ERDMANN, *A.* **272**, 141 [1893]), welche mit den Diazoniumsalzen leicht zersetzliche Doppelverbindungen eingehen:



$$C_6H_5 \cdot N_2Cl \cdot 2\,CuCl = C_6H_5Cl + 2\,CuCl + N_2.$$

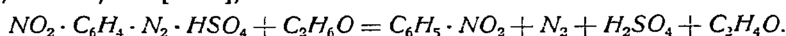
Die Menge des Kupfersalzes kann auf $^1/_{21} - ^1/_{28}$ *Mol.* für je 1 *Mol.* Amin beschränkt werden, ohne daß die Ausbeute wesentlich beeinträchtigt wird. Zweckmäßig läßt man die frische Diazoniumlösung zu der heißen Kupferchlorürlösung hinzufließen. Auch in der Kälte verläuft der Prozeß gut, wenn man das Kupfersalz durch fein verteiltes Metall (GATTERMANNsche Reaktion, *B.* **23**, 1218 [1890]), am besten durch die auf mechanischem Wege hergestellte Kupferbronze des Handels (F. ULLMANN,

B. **29**, 1878 [1896]; *A.* **332**, 38 [1904]), ersetzt. Die Ausbeute an Chlortoluolen aus Toluidinen beträgt etwa 90—95%; Darstellung von Brombenzol s. L. GATTERMANN und W. HAUSSKNECHT, *B.* **23**, 1221 [1890]. Läßt man auf Benzoldiazoniumchlorid Kupferbromür einwirken, so bildet sich hauptsächlich Brombenzol, ein Beweis, daß das Kupferhalogen wesentlichen Anteil an der Reaktion nimmt. Zur Einführung von Jod in den Benzolkern genügt es, die Diazoniumsulfatlösung mit Jodwasserstoffsäure zu erwärmen (P. GRIESS, *A.* **137**, 76 [1866]; S. M. LOSANITSCH, *B.* **18**, 40 [1885]). Darstellung von Jodbenzol mit Hilfe von *Cu* s. L. GATTERMANN und W. HAUSSKNECHT, *B.* **23**, 1222 [1890]. Siehe ferner die Arbeiten von H. und E. ERDMANN, *A.* **272**, 141 [1893]; G. HELLER, *Ztschr. angew. Chem.* **23**, 289 [1910]; derselbe und W. FISCHNER, *B.* **44**, 250 [1911].

Beim Austausch der Diazoniumgruppe durch Halogen kann die Anwesenheit eines Kupferoxydulsalzes überflüssig sein, sofern nur ein stark ionisiertes Halogensalz vorhanden ist. Tropft man z. B. diazotierte o-Toluidinlösung in siedende *konz.* Calciumchloridlösung, so erhält man fast quantitativ o-Chlor-toluol (R. KUHN).

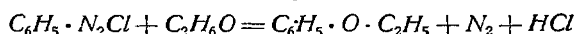
Die SANDMEYERsche Reaktion gestattet auch, die NH_2-Gruppe über ein Diazoniumsalz durch Cyan zu ersetzen und so von Aminen zu entsprechenden Carbonsäuren zu gelangen (*B.* **17**, 2653 [1884]; **18**, 1493 [1885]). Ausbeute von Benzonitril aus Anilin 63% d. Th. Auch mit Hilfe von Kupferpulver erreicht man das Ziel (L. GATTERMANN und W. HAUSSKNECHT, *B.* **23**, 1223 [1890]); desgleichen mit Nickelkaliumcyanür (A. KORCZYŃSKI, W. MROZIŃSKI und W. VIELAN, *Compt. rend. Acad. Sciences*, **171**, 182 [1920]).

Behandelt man ein Diazoniumsalz mit einem Alkohol, so wird die Diazoniumgruppe durch Wasserstoff ersetzt, indem der Alkohol zu Aldehyd oxydiert wird (P. GRIESS, *A.* **137**, 60 [1866]):



$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot HSO_4 + C_2H_6O = C_6H_5 \cdot NO_2 + N_2 + H_2SO_4 + C_2H_4O.$$

Außerordentlich glatt und bei gewöhnlicher Temperatur geht diese Umsetzung bei Gegenwart von Kupferoxydul vor sich (F. ULLMANN und G. ENGI, *B.* **37**, 2373 [1904]). Es kann hierbei aber auch eine Alkoxylgruppe in den Benzolkern eintreten:

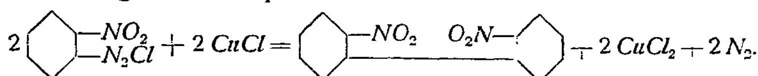


$$C_6H_5 \cdot N_2Cl + C_2H_6O = C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_5 + N_2 + HCl$$

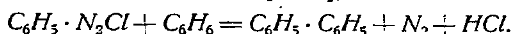
(I. REMSEN, *B.* **18**, 65 [1885]; derselbe und PALMER, *Amer. Chem. Journ.* 8, 243 [1886]; A. HANTZSCH und E. JOCHEM, *B.* **34**, 3337 [1901]; derselbe und VOCK, *B.* **36**, 2061 [1903]). Es hängt von der Natur des Alkohols, der Diazoniumverbindung und den Arbeitsbedingungen ab, ob die eine oder die andere Reaktion eintritt. So erhält man aus Benzoldiazoniumchlorid oder -sulfat glatt Anisol und Phenetol, in letzterem Falle auch etwas Benzol, aus Diazobenzolsulfosäure und Methylalkohol bei 30 *Atm.* nur Anisolsulfosäure, bei vermindertem Druck nur Benzolsulfosäure, bei gewöhnlichem Druck beide Substanzen. In anderen Fällen hat sich gezeigt, daß Methylalkohol bei Gegenwart von Natriummethylat, Natronlauge und besonders Zinkstaub, desgleichen höher molekulare Alkohole für sich allein im Sinne der ersten Gleichung reagieren, und daß auch die Anwesenheit negativer Gruppen im Benzolring den Ersatz des Diazoniumkomplexes durch Wasserstoff fördert. Mehrwertige Alkohole scheinen nur Phenoläther zu bilden. Auch Sonnenlicht befördert deren Entstehen.

Behandelt man ein Benzoldiazoniumsalz in Gegenwart von Kupfer mit Alkohol, so erhält man in nicht unbeträchtlicher Menge Diphenyl; das Kupfer kann auch durch Zinkstaub ersetzt werden (L. GATTERMANN und R. EHRHARDT, *B.* **23**, 1226 [1890]). O. GERNGROSS, C. SCHACHNOW und R. JONAS (*B.* **57**, 747 [1924]) fanden, daß bei dieser Reaktion auch Terphenyl, $C_{18}H_{14}$, Quaterphenyl, $C_{24}H_{18}$, und Quinquiphenyl, $C_{30}H_{22}$, in geringer Menge gebildet werden. Alle diese Produkte erhält man auch, wenn man die Diazotierung des Anilins in Eisessig und Schwefelsäure mit Amylnitrit vornimmt und nun zu der mit Eis und Ameisensäure versetzten Lösung Kupferpulver hinzufügt (O. GERNGROSS und M. DUNKEL, *B.* **57**, 537 [1924]). Diphenylderivate

erhalten auch F. Ullmann und W. R. Forgan (*B.* **34**, 3802 [1901]; *D. R. P.* 126961) aus Diazoniumlösungen mit Kupferchlorür:



Auch trockene Diazoniumsalze liefern manchmal beim Erwärmen mit Kohlenwasserstoffen (auch Pyridin, Chinolin u. s. w.) Diphenylderivate bzw. analoge Verbindungen (R. Möhlau und R. Berger, *B.* **26**, 1994 [1893]):



$$C_6H_5 \cdot N_2Cl + C_6H_6 = C_6H_5 \cdot C_6H_5 + N_2 + HCl.$$

Über die Bildung von Diphenylderivaten aus Diazoniumverbindungen s. ferner: St. v. Niementowski, *B.* **34**, 3325 [1901]; D. Vorländer und F. Meyer, *A.* **320**, 122 [1902]; F. Ullmann und L. Frentzell, *B.* **38**, 725 [1905].

Der Austausch der Diazoniumgruppe durch Schwefel und schwefelhaltige Reste, der zu Sulfiden, Disulfiden, Thiophenolen, Thiophenoläthern u. s. w. führt, verläuft nicht immer glatt. (Über Diphenylsulfid s. C. Graebe und W. Mann, *B.* **15**, 1683 [1882]; J. H. Ziegler, *B.* **23**, 2471 [1890]; E. Börnstein, *B.* **34**, 3968 [1901].) Gute Resultate liefert das im *D. R. P.* 205450 von *Kalle* niedergelegte Verfahren zur Herstellung von Thiosalicylsäure, wonach Diazo-o-benzoesäure mit Natriumdisulfid umgesetzt und die gebildete Dithiosalicylsäure in alkalischer Lösung mit Eisen oder Zinkstaub weiter reduziert wird. Erwärmt man Diazosulfanilsäure mit alkoholischem Kaliumsulfid, so entsteht thiophenol-4-sulfosaures Kalium; mit Mercaptan erhält man die Verbindung $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot S \cdot C_2H_5$, die beim Erwärmen in Thiophenoläthyläther-4-sulfosäure übergeht. Recht brauchbar ist auch das Verfahren von R. Leukardt (*Journ. prakt. Chem.* [2] **41**, 79, 184 [1890]), der mittels xanthogensauren Alkalis zu aromatischen Xanthogensäureestern gelangt, die bei der Verseifung Thiophenole, beim Erhitzen für sich Thiophenolalkyläther liefern (vgl. P. Klason, *B.* **20**, 349 [1887]). Mittels dieser Methode gelangt man z. B. von Aminoanthrachinonen zu entsprechenden Mercaptanen (*M. L. B., D. R. P.* 241985). Sehr glatt verläuft die Gewinnung von Sulfinsäuren (z. B. p-Toluolsulfinsäure) aus Aminen mittels SO_2 und viel *Cu*-Pulvers (L. Gattermann, *B.* **32**, 1136 [1899]; *B.* **41**, 3315 [1908]; s. auch Staudinger und Pfenniger, *B.* **49**, 1951 [1916]), die kurze Zeit wegen ihrer antiseptischen Eigenschaften Verwendung fanden. Sulfonsäuren kann man in schlechter Ausbeute aus Diazoniumsalzen durch Einwirkung von schwefliger Säure und Cuprohydroxyd darstellen (L. Landsberg, *B.* **23**, 1454 [1890]). Die Rhodangruppe wird mittels Kupferrhodanürs in den Benzolkern eingeführt (L. Gattermann und W. Haussknecht, *B.* **23**, 738 [1890]). Diazorhodanide der Anthrachinonreihe, aus den Diazosulfaten mit Rhodankalium gewonnen, geben beim Verkochen Kernrhodanide (L. Gattermann, *A.* **393**, 114 [1912]). Kaliumkobaltrhodanür soll bessere Ausbeuten an Rhodanverbindungen liefern als Kupferrhodanür (A. Korczyński, W. Mroziński und W. Vielan, *Compt. rend. Acad. Sciences* **171**, 182 [1920]).

Von untergeordneter Wichtigkeit ist die Einführung stickstoffhaltiger Reste (s. auch das Vorhergehende!), weil die Herstellung der resultierenden Körper nach anderen Methoden weit leichter gelingt. Darstellung von Phenylisocyanat aus Benzoldiazoniumsulfat mit Kaliumcyanat und Kupferpulver s. L. Gattermann, *B.* **23**, 1125 [1890]; derselbe und A. Cantzler, *B.* **25**, 1086 [1892]. Darstellung von Nitrobenzol aus Benzoldiazoniumnitritlösung mit frisch gefälltem Cuprohydroxyd oder aus Diazoniumnitratlösung mit Quecksilbernitrit und Kupferpulver: J. Sandmeyer, *B.* **20**, 1494 [1887]; A. Hantzsch und J. W. Blagden, *B.* **33**, 2551 [1900]; s. auch J. Meisenheimer und Witte, *B.* **36**, 4153 [1903]; V. Veselý und K. Dwořák, *Bull. Soc. chim. France* [4] **31**, 421 [1922]. Darstellung von Nitrosobenzol: E. Bamberger und L. Storch, *B.* **26**, 473 [1893]. Die Rückverwandlung der Diazoniumverbindung in das Amin s. P. Griess, *B.* **9**, 1659 [1876]; J. Mai, *B.* **25**, 372 [1892]; Th. Curtius,

B. **26**, 1263 [1893]; H. O. PECHMANN und L. FROBENIUS, *B.* **28**, 171 [1895]. Sie gelingt in der Anthrachinonreihe besonders gut (L. WACKER, *B.* **35**, 2593 [1902]).

Besondere Wichtigkeit hat die Herstellung aromatischer Arsinsäuren aus Diazoniumsalzen mit Hilfe von Natriumarsenit erlangt. Man kann so Phenylarsinsäure und zahlreiche Analoga, Ausgangsmaterialien für Salvarsan, gewinnen. Das grundlegende *D. R. P.* 250264 rührt von H. BART her (*A.* **429**, 55—122 [1922]). *Heyden* (*D. R. P.* 264924) und H. SCHMIDT (*A.* **421**, 159 [1920]) beschreiben dieselbe Reaktion. Weitere Ausführungen derselben s. H. BART, *D. R. P.* 254092, 254345, 268172; KARRER, *B.* **48**, 310 [1915]; BENDA, *Journ. prakt. Chem.* [2] **95**, 74 [1917]; W. A. JAKOBS und HEIDELBERGER, *Journ. Amer. chem. Soc.* **40**, 1580 [1919]; KALB, *A.* **423**, 39 [1921]; LIEB, *B.* **54**, 1511 [1921]; Z. FÖLDI, *B.* **56**, 2489 [1923].

Auch die Synthese aromatischer Stibinsäuren gelingt in ähnlicher Weise (H. SCHMIDT, *A.* **421**, 174 [1920]).

b) Der Stickstoffkomplex bleibt unverändert.

Diazoaminoverbindungen. Läßt man ein primäres aromatisches Amin in äquivalenter Menge auf ein Diazoniumsalz in neutraler oder essigsaurer Lösung einwirken, so entstehen Diazoaminoverbindungen:



$$C_6H_5 \cdot N_2Cl + C_6H_5 \cdot NH_2 = C_6H_5 \cdot N_2{-}NH \cdot C_6H_5 + HCl.$$

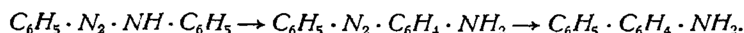
Sie bilden sich ausschließlich, wenn ein Anilin oder p-substituiertes Anilin in Reaktion tritt. Andernfalls entstehen als Nebenprodukt Aminoazoverbindungen, aus m-Toluidin solche als Hauptprodukt. Auffallenderweise erhält man ein und dieselbe Verbindung, wenn man Benzoldiazoniumsalz mit p-Toluidin bzw. p-Bromanilin in Reaktion bringt, oder p-Toluol- bzw. p-Brombenzoldiazoniumsalz mit Anilin (V. MEYER, *B.* **14**, 2447 [1881]; *B.* **21**, 1016, 3004 [1888]; R. WALTHER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **51**, 531, 581 [1895]). Es resultiert z. B. beidemal $C_6H_4Br \cdot N_3H \cdot C_6H_5$. Vielleicht bildet sich intermediär bei beiden Reaktionen derselbe Körper, z. B.:



$$C_6H_5 \cdot NH{-}N(Cl)NH \cdot C_6H_4Br.$$

Wahrscheinlicher aber ist, daß eine Übertragung der Diazogruppe stattfindet, wie sie im folgenden beschrieben ist.

Die aromatischen Diazoaminoverbindungen sind gelb gefärbte, krystallinische Körper, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, mehr oder weniger löslich in Alkohol, Benzol, Ligroin und anderen neutralen Solvenzien, aus denen sie unzersetzt auskrystallisieren. Sie sind stabiler und weniger reaktionsfähig als Diazoniumsalze. Wenig explosiv, verpuffen sie erst bei stärkerem Erhitzen. m-Phenylendiamin wirkt erst nach Zusatz von Essigsäure auf sie ein (orangerote Färbung, empfindliche Reaktion! O. N. WITT, *B.* **10**, 1309 [1877]). Der Iminwasserstoff kann durch Metalle ersetzt werden. Substituierte Diazoaminoverbindungen zeigen meist ausgeprägt sauren Charakter. Gegen Reagenzien verhalten sie sich im allgemeinen wie Diazoniumsalze. Doch tritt bei den Spaltungen das eine an ihrer Darstellung beteiligte Amin als solches aus. Aus Diazoaminobenzol entstehen also beim Kochen mit verdünnten Säuren neben Stickstoff Phenol und Anilin, mit *konz.* Salzsäure Chlorbenzol und Anilin u. s. w. Kalte *konz.* Salzsäure spaltet häufig in Diazoniumsalz und Aminsalz, das man dann mit Nitrit diazotieren kann. Beim Erwärmen von Diazoaminobenzol für sich allein, besser mit Paraffin oder Anilin (FR. HEUSLER, *A.* **260**, 229 [1890]; R. HIRSCH, *B.* **25**, 1974 [1892]), entstehen Diphenylderivate, wohl unter intermediärer Bildung von Aminoazobenzol:

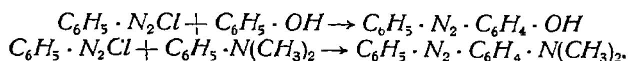


$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2.$$

Die Umlagerung von Diazoaminobenzol in Aminoazobenzol hat technische Bedeutung. Sie ist bereits unter letzterem (Bd. **II**, 21) besprochen worden. Organische wie anorganische Säure beschleunigen die Umlagerung (H. GOLDSCHMIDT, S. JOHNSON und E. OVERWIEN, *Ztschr. physikal. Chem.* **110**, 251 [1924]). Azokörper bilden

sich auch, wenn man Phenole oder m-Diamine auf Diazoaminobenzol einwirken läßt: $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_6H_5 + C_6H_5 \cdot OH = C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH + C_6H_5 \cdot NH_2$.

Azoverbindungen. Die Bildung von Azo- aus Diazoniumverbindungen, wobei der Komplex $\overset{-N-}{\underset{N}{|||}}$ in $-N{=}N-$ übergeht, erfolgt beispielsweise nach den Formeln:



$$C_6H_5 \cdot N_2Cl + C_6H_5 \cdot OH \rightarrow C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$$
$$C_6H_5 \cdot N_2Cl + C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2.$$

Sie führt zu den Azofarbstoffen, die im Bd. **II**, 24, ausführlich behandelt worden sind. Die Beobachtung, daß Diazoniumsalze auch mit Phenoläthern kuppeln, ist neueren Datums und beseitigt die vordem herrschende Ansicht, die Phenoläthern Kupplungsvermögen absprach (K. H. Meyer und S. Lenhardt, *A.* **398**, 74 [1913]; K. v. Auwers und F. Michaelis, *B.* **47**, 1285 [1914]; K. H. Meyer, A. Irschick und H. Schlösser, *B.* **47**, 1740, 1747 [1914]). Ja sogar gewisse, stark ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wie Butadien, β,γ-Dimethylbutadien, reagieren mit Diazoniumverbindungen (*B.* **47**, 1283, 1747 [1914]; K. H. Meyer, *B.* **52**, 1468 [1919]). Gleich Phenolen kuppeln auch 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, Acetessigester, Acetessiganilid und zahlreiche Substanzen, in denen eine Methylen- oder Methingruppe durch die Nachbarschaft negativer Gruppen (CO, CN, NO_2) eine besondere Reaktionskraft erlangt hat. Aus Acetessigester und Benzoldiazoniumchlorid entsteht z. B. Benzolazoacetessigester,



$$CH_3 \cdot CO \cdot CH(N_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \text{ bzw. } CH_3 \cdot C(OH) : C(N_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$$

(V. Meyer, *B.* **9**, 384 [1876]; J. Züblin, *B.* **11**, 1418 [1878]; **17**, 1928 [1884]; L. Claisen, *B.* **25**, 746 [1892]; C. Bülow, *B.* **32**, 197 [1899]), aus Phenylmethylpyrazolon, dem „Pyrazolon" des Handels, Benzolazo-phenylmethylpyrazolon (L. Knorr, *A.* **238**, 183 [1887]; A. Eibner, *B.* **36**, 2687 [1903]; derselbe und O. Laue, *B.* **39**, 2022 [1906]).

```
        CH—N₂·C₆H₅
       /  \
CH₃—C      CO
     ||     |
     N——N—C₆H₅
```

Im Handel befindliche Farbstoffe dieser Art sind: *a)* aus Acetessigester und Acetessigaryliden: Dianilgelb 3 G, 5 G (*M. L. B.*), Hansagelb GR, G, 3 G, 5 G, 10 G (*M. L. B.*) (s. Fierz und Ziegler, *Helv. chim. Acta* **11**, 776), ferner einige Neolanfarbstoffe (*Ciba*).

b) aus Pyrazolonen: Echtlichtgelb G, 2 G, 3 G, E 2 G, E 3 G, Flavazin L, Erioflavin 3 G, 3 GNP, Polargelb G, 2 G, 5 G, Xylengelb 3 G, Xylenlichtgelb R, 2 G, Normalgelb 5 GL, Hydrazingelb SO, Dianilgelb 3 G, 2 R, Radialgelb G, 3 G, Saturngelb, Walkgelb, Supramingelb, Hansagelb R, Tuchechtgelb, Erioflavin R, Pigmentechtgelb R, Kitongelb G, GG, Kitonechtgelb 3 G, R, Radiogelb, Eriochromrot B, G, u. a. m.

Die Kupplungskraft der Diazoniumsalze hängt in hohem Grade von ihrer Konstitution ab. Diazobenzol, Diazobenzolsulfosäure und Diazonaphthalinsulfosäure vereinigen sich in verdünnter Lösung sehr leicht mit der *Bayer*schen β-Naphtholsulfosäure, während Diazoxylol und Diazonaphthalin nur in *konz.* Lösung reagieren. Sehr energisch kuppelt die Diazoverbindung aus 2,5-Dichloranilin (J. Rohner, *D. R. P.* 193 211). Sie vereinigt sich z. B. mit Diäthyl-o-toluidin, das sehr wenig reaktionsfähig ist, mit p-Phenolsulfosäure und anderen Phenolen, deren p-Stellung durch CH_3, SO_3H, Halogene u. s. w. besetzt ist. Auch o,p-Dinitranilin zeigt (z. B. Phenoläthern gegenüber) stärkstes Kupplungsvermögen (K. H. Meyer, A. Irschick und H. Schlösser, *B.* **47**, 1741 [1914]), wie überhaupt negative Substituenten dieses steigern (z. B. auch in der Benzidindisulfosäure). Dann folgen erst p-Nitrodiazobenzol und darauf die Diazoverbindungen aus Anilin und Sulfanilsäure, zuletzt die aus Xylidin und Naphthylamin. Diazoverbindungen aus o-Aminophenolen und -naphtholen kuppeln bedeutend schwerer, oft nicht quantitativ und nur mit reaktionsfähigen Körpern, wie Resorcin, m-Phenylendiamin, Pyrazolonen, Naphtholen, oft nur bei erhöhter Temperatur oder großer Konzentration (*Kalle*, *D. R. P.* 188 645; *Cassella*,

D. R. P. 205152). Durch Einführung eines Acetyls in das Hydroxyl (*Bayer*, *D. R. P.* 206455) oder einer Arylsulfogruppe (*Cassella*, *D. R. P.* 205152) wird ihre Kupplungskraft außerordentlich gesteigert, so daß die Farbstoffbildung nunmehr sehr energisch und quantitativ vor sich geht. Im Benzidintetrazochlorid kuppelt die eine Diazogruppe energisch, die andere träger, oder, genauer gesagt, der zunächst entstehende Monoazofarbstoff kuppelt mit seiner Diazogruppe träger, so daß man leicht gemischte Azofarbstoffe erzeugen kann.

Die Kupplungsenergie der Diazoverbindungen ist aber relativ, abhängig von der Farbstoffkomponente, die in Reaktion tritt. Es gibt leicht- und schwerkuppelnde Komponenten. Zu letzteren gehört z. B. die Salicylsäure.

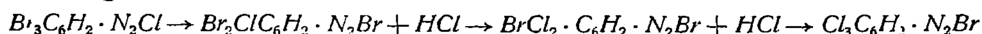
Die Farbstofferzeugung ist Bd. **II**, 25ff., ausführlich beschrieben.

Über den Mechanismus der Kupplung hat man jetzt leidlich klare Vorstellungen gewonnen. Es entstehen zunächst Additionsprodukte aus der Diazoverbindung und dem Phenol (Amin); diese kann man sich entweder als ein Anlagerungsprodukt an eine aktivierte Doppelbindung vorstellen (I),



(K. H. Meyer, *A.* **398**, 66 [1913]; *B.* **47**, 1741 [1914]; **52**, 1468 [1919]; **54**, 2283 [1921]), oder an den Sauerstoff (bzw. Stickstoff) des Substituenten (II) (G. Karrer, *B.* **48**, 1398 [1915]; O. Dimroth, *B.* **41**, 4012 [1908]). Nach K. H. Meyer treten wahrscheinlich beide Arten von Reaktionen ein, je nach Art der Komponenten. Solche Additionsprodukte kann man unter günstigen Bedingungen isolieren, z. B. eine Verbindung aus Diazobenzolsulfosäure und m-Phenylendiamin. Das Additionsprodukt lagert sich dann in sekundärer Reaktion zum Azofarbstoff um (vgl. auch F. D. Chattaway und H. R. Hill, *Journ. chem. Soc. London* **121**, 2756 [1923]) oder zu einer Diazoaminoverbindung, oder es findet auch eine Übertragung der Diazogruppe statt, wie sie unten beschrieben ist.

Schließlich sei noch auf einige eigenartige Atomwanderungen hingewiesen, an denen gleichfalls der Stickstoffkomplex nicht beteiligt ist. Eine Umlagerung findet statt, wenn Benzoldiazoniumchlorid mit p-Chlor(brom)anilin zusammenkommt, indem sich p-Chlor(brom)diazoniumchlorid und Anilin bilden. Analog setzt sich p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid mit Toluidin zu Toluoldiazoniumchlorid und p-Nitroanilin um, und ähnlich reagiert Diazosulfanilsäure mit p-Toluidin (P. Griess, *B.* **15**, 2190 [1882]; C. Schraube und M. Fritsch, *B.* **29**, 284 [1896]). In p- und o-Stellung befindliche Bromatome des Benzoldiazoniumchlorids tauschen ihren Platz unter Umständen mit dem Chloratom und können bei Anwesenheit überschüssiger Salzsäure völlig durch *Cl* ersetzt werden:



$$Br_3C_6H_2 \cdot N_2Cl \rightarrow Br_2ClC_6H_2 \cdot N_2Br + HCl \rightarrow BrCl_2 \cdot C_6H_2 \cdot N_2Br + HCl \rightarrow Cl_3C_6H_2 \cdot N_2Br$$

(A. Hantzsch, *B.* **30**, 2334 [1897]). Ganz analog werden chlorierte und bromierte Diazoniumrhodanide in Rhodandiazoniumchloride bzw. -bromide umgelagert (A. Hantzsch und B. Hirsch, *B.* **29**, 947 [1896]; Hirsch, *B.* **31**, 1253 [1898]).

c) Der Stickstoff tritt selbst in Reaktion.

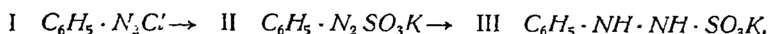
Die wichtigste hierhergehörige Reaktion ist die Reduktion der Diazoniumsalze zu Hydrazinen:



$$C_6H_5 \cdot N_2Cl + 4\,H = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 \cdot HCl$$

(A. Strecker und P. Römer, *B.* **4**, 784 [1871]; E. Fischer, *A.* **190**, 71 [1877]; V. Meyer und M. T. Lecco, *B.* **16**, 2976 [1883]), die bei Verwendung stark saurer Zinnchlorürlösung äußerst glatt verläuft (s. Phenylhydrazin). Die so erhaltenen Phenyl- und Naphthylhydrazine sind die Ausgangsmaterialien der Pyrazolone, welche zur Herstellung von Heilmitteln und Farbstoffen vielseitige Verwendung finden. Arbeitet man mit alkalischer Zinnchlorürlösung (P. Friedländer, *B.* **22**, 587 [1889]), so verläuft die Reaktion komplizierter und führt zu Kohlenwasserstoffen

(A. EIBNER, *B.* **36**, 813 [1903]; A. HANTZSCH und R. VOCK, *B.* **36**, 2065 [1903]). Als Reduktionsmittel ist auch unterphosphorige Säure zu empfehlen (J. MAI, *B.* **35**, 162 [1902]), ferner Natriumhydrosulfit (E. KNECHT und L. THOMPSON, Journ. Soc. Dyers Colourists **36**, 215 [1920]). Auf einem indirekten, praktisch sehr wertvollen Wege gelangt man zu Hydrazinen, indem man Diazoniumsalze (I) mit Alkalisulfiten zu diazosulfosauren Salzen (II) umsetzt:



dann diese mittels Zinkstaubs und Essigsäure zu hydrazinsulfosauren Salzen (III) reduziert und schließlich deren Sulfogruppe durch Kochen mit Salzsäure abspaltet (E. FISCHER, *A.* **190**, 71 [1877]; A. REYCHLER, *B.* **20**, 2463 [1887]). Ob das erst- oder letztgenannte Reduktionsverfahren anzuwenden ist, das hängt von den zu verarbeitenden Mengen und von der Natur der aromatischen Base ab (E. FISCHER, *B.* **17**, 872 [1884]), jedoch wird z. B. Phenylhydrazin nach der letzteren Methode technisch gewonnen. Diazosulfosäuren reduziert man in der Technik zu den entsprechenden Hydrazinen mit Schwefeldioxyd, das durch Zersetzung von Sulfit mit Salzsäure oder Schwefelsäure entsteht, und verwendet nur zur Entfärbung oder bei ganz schwer reduzierbaren Verbindungen Zinkstaub.

Erwähnt sei die Gewinnung von Diazoimiden, z. B. Benzolazimid, $C_6H_5{-}N\langle{N \atop N}$ oder $C_6H_5 \cdot N{=}N{\equiv}N$, durch Einwirkung von Diazobenzolperbromid auf Ammoniak oder von Diazobenzolsalzen auf Hydrazin und Hydroxylamin. Die Diazoimide sind ölige oder krystallinische Körper von neutraler Reaktion und charakteristischem Geruch, welche beim Erhitzen explodieren und beim Kochen mit Säuren Aminophenole unter Stickstoffentwicklung bilden (P. GRIESS, *B.* **19**, 314 [1886]). Manche nitrierten Diazobenzolimide lassen sich zu Nitrophenolen und Stickstoffwasserstoffsäure verseifen (E. NÖLTING und E. GRANDMOUGIN, *B.* **24**, 2546 [1891]; dieselben und O. MICHEL, *B.* **25**, 3328 [1892]).

2. *Diazoverbindungen im engeren Sinne.* Von den hier zu behandelnden Substanzen, Diazosulfonaten und -cyanaten, sowie Diazotaten haben nur die letzteren erhebliches praktisches Interesse. Doch sind alle theoretisch wichtig, weil sie Isomerien zeigen, die, wenn auch noch nicht völlig geklärt, mit größter Wahrscheinlichkeit sterischer Natur sind. Trägt man Benzoldiazoniumchloridlösung in eine eiskalte, überschüssige Pottasche enthaltende Lösung von neutralem Kaliumsulfit ein, so fällt normales labiles (syn-) benzoldiazosulfosaures Kalium aus. Es gibt $\begin{matrix} C_6H_5{-}N \\ \| \\ KSO_3{-}N \end{matrix}$ Sulfit- und typische Diazoreaktionen, kuppelt zu Azofarbstoffen u. s. w. (A. HANTZSCH, *B.* **27**, 1727, 3530 [1894]; **30**, 75, 90 [1897]; E. BAMBERGER, *B.* **27**, 2586, 2930 [1894]). Die Lösung der normalen Salze liefert beim Stehen die isomeren stabilen (anti-) Diazoverbindungen, z. B.: $\begin{matrix} C_6H_5{-}N \\ \| \\ N{-}SO_3K \end{matrix}$, welche völlig abweichendes chemisches Verhalten zeigen, insbesondere unter den üblichen Bedingungen keine Azofarbstoffe geben (A. HANTZSCH, *B.* **27**, 1728 [1894]; **30**, 342 [1897]; derselbe und M. SCHMIEDEL, *B.* **30**, 71 [1897]).

Normale Diazometallverbindungen (Diazotate), $Ar{-}N{=}N{-}OMe$ entstehen beim Eintragen der Diazoniumsalzlösung in überschüssige sehr *konz.* Kalilauge, so das Benzolkaliumdiazotat, $C_6H_5{-}N{=}N{-}OK$ (E. BAMBERGER, *B.* **29**, 461 [1896]), welches weiße, hygroskopische Nadeln bildet, die über 130° schwach verpuffen, sich mit stark alkalischer Reaktion in Wasser lösen und Kohlensäure anziehen (vgl. BAMBERGER, *B.* **27**, 915 [1894]). Mineralsäure wandelt diese Diazotate in Diazoniumsalze zurück. Sehr unbeständig, lagern sie sich rasch unter teilweiser Zersetzung in die stabileren Isomeren um. Ihre wässerige Lösung kuppelt mit Phenolen zu Azofarbstoffen. Permanganat oxydiert das Benzoldiazotat zu Diazobenzolsäure (Phenylnitramin), $C_6H_5 \cdot NH \cdot NO_2$ oder $C_6H_5 \cdot N = N(:O) - OH$

(E. BAMBERGER, *B.* **27**, 2602 [1894]; derselbe und L. STORCH, *B.* **26**, 471 [1893]; derselbe und K. LANDSTEINER, *B.* **26**, 482 [1893]; vgl. A. HANTZSCH, *B.* **35**, 258, 266 [1902]). Durch vorsichtige Einwirkung von Essigsäure werden aus den Diazotaten nicht die freien Hydrate, sondern Anhydride, z. B. $(C_6H_5N_2)_2O$, als gelbe, sehr explosible Körper ausgeschieden (E. BAMBERGER, *B.* **29**, 451 [1896]).

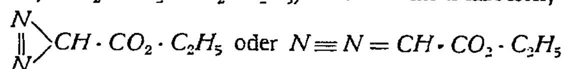
Die Iso- oder Antidiazotate, *Ar—N=N—OMe* (C. SCHRAUBE und C. SCHMIDT, *B.* **27**, 514 [1894]; E. BAMBERGER, *B.* **27**, 679, 2582; A. HANTZSCH, *B.* **27**, 1702, 2986), früher als Nitrosamine, *Ar—NMe—NO*, aufgefaßt, entstehen aus normalen Diazotaten durch Erhitzen mit *konz.* Alkalilauge auf 130—150° oder direkt durch Erhitzen stark alkalisch gemachter Diazoniumchloridlösung auf etwa 140°, bis deren Kupplungsfähigkeit geschwunden ist, ein Verfahren, das im großen angewendet wird und quantitative Ausbeuten liefert (eine Bildungsweise aus Phenylhydrazin s. BAMBERGER, *B.* **33**, 3511 [1900]; J. THIELE, *B.* **41**, 2808 [1908]). Man trägt beispielsweise 10 Tl. einer 25%igen Diazobenzolchloridlösung in eine Lösung von 200 Tl. Kaliumhydroxyd in 100 Tl. Wasser ein und erhitzt einige Minuten auf 120° oder einige Sekunden auf 140—150°. Ebenso verfährt man mit den Diazoniumlösungen aus o-Toluidin, p-Anisidin, α-Naphthylamin, Benzidin u. s. w. Die Reaktion ist vollendet, wenn Farbstoffbildung mit Naphthol ausbleibt. Die Umlagerung gelingt auch mit Natronlauge, manchmal schon mit Sodalösung, oft bei wesentlich niedrigerer Temperatur (vgl. *D. R. P.* 81134, 81202, 81203, 84389, 84609). p-Nitrobenzolisokaliumdiazotat fällt in goldgelben Blättchen aus, wenn man eine etwa 10%ige Lösung des aus 138 Tl. Nitranilin hergestellten Diazoniumchlorids in etwa 4000 *Vol.-Tl.* einer auf 50—60° erwärmten 18%igen Lauge unter Rühren rasch einträgt (C. SCHRAUBE und SCHMIDT, *B.* **27**, 518 [1894]). Über die Umlagerung s. noch *BASF, D. R. P.* 78874, 81206. Im allgemeinen sind die Isodiazotate den normalen Diazotaten ziemlich ähnlich. Der wichtigste Unterschied besteht in ihrem Unvermögen, mit Phenolen in alkalischer Lösung zu kuppeln. Mit Essigsäure liefern sie keine Anhydride, sondern Hydrate (A. HANTZSCH und W. POHL, *B.* **35**, 2964 [1902]; K. J. P. ORTON, *Journ. chem. Soc. London* **87**, 99 [1905]), die von den schon erwähnten Diazoniumhydraten verschieden sind und in fester Form oder ätherischer Lösung die Hydroxylreaktionen geben. Zusatz von Mineralsäure regeneriert sofort das Diazoniumsalz (s. auch *BASF, D. R. P.* 80263, 81791, 83010). Diese Reaktion ermöglicht es, technisch wichtige Diazoniumverbindungen in haltbare und transportfähige Form zu bringen, die mühelos sofort in reaktionsfähigen Zustand versetzt werden kann. So findet z. B. Nitrobenzolisokaliumdiazotat als Nitrosaminrot Verwendung im Kattundruck und in der Baumwollfärberei (s. Diazotieren). Mit Acetessigester liefern Isodiazoverbindungen in alkoholischer Lösung die gleichen Azofarbstoffe wie Diazoniumverbindungen in essigsaurer (C. BÜLOW, *B.* **31**, 3122 [1898]).

In Benzol- und Chloroformlösung bleiben bei den meisten Diazohydraten die Reaktionen auf *OH*-Gruppen aus, weil in diesen Medien die Antidiazohydrate zu den indifferenteren Arylnitrosaminen isomerisiert sind. Letztere werden aus denselben Diazotatlösungen als gelbe, amorphe, viel zersetzlichere Substanzen durch Kohlensäure ausgefällt und sind als Pseudosäuren *Ar—NH—NO* der Antidiazohydrate, *Ar—N=N—OH*, aufzufassen, in die sie bei der Behandlung mit Alkalien glatt übergehen.

In der Nitroreihe kann das echte Nitrodiazohydrat (Säurefällung) und das gelbe Nitro-Nitrosamin (Kohlensäurefällung) wechselseitig isomerisiert werden, ersteres durch Chloroform zu Nitrosamin, letzteres durch Äther zu Diazohydratlösung.

Über die Konstitution der Diazotate, Isodiazotate und Diazohydrate s. noch C. W. BLOMSTRAND, *Journ. prakt. Chem.* [2] **55**, 481 [1897]; E. BAMBERGER, *A.* **313**, 97 [1900]; A. HANTZSCH, M. SCHÜMANN und A. ENGLER, *B.* **32**, 1703 [1899]; A. HANTZSCH, *B.* **32**, 3132 [1899]; A. ENGLER, *B.* **33**, 2188 [1900]; A. HANTZSCH, *A.* **325**, 250 [1902]; *B.* **45**, 3036 [1912].

3. ***Aliphatische Diazoverbindungen*** sind ohne technische Bedeutung. In ihrer Konstitution unterscheiden sie sich, wie wir einleitend erwähnt haben, völlig von den aromatischen Diazoniumverbindungen. Nur diejenigen aliphatischen Amine sind durch salpetrige Säure diazotierbar, in denen die Aminogruppen, ein Carbonyl (oder CN) und mindestens ein Wasserstoffatom am selben Kohlenstoffatom haften, z. B. das ω-Aminoacetophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$. α-Aminofettsäureester, z. B. Glykokollester, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, liefern leicht Diazoester, z. B. Diazoessigester



(TH. CURTIUS, *Journ. prakt. Chem.* [2] 38, 401 [1888]; O. SILBERRAD, *Journ. chem. Soc. London* 81, 600 [1902]). Es ist eine eigentümlich riechende, gelbe, sehr flüchtige Flüssigkeit, in Wasser wenig, in den meisten organischen Solvenzien spielend löslich. Im Diazoessigester kann N_2 leicht und glatt entfernt werden, indem HO, OC_2H_5, $O \cdot COCH_3$, Cl, J, NHC_6H_5 u. s. w. in das Molekül des Essigesters eintreten. Über die einfachste aliphatische Diazoverbindung, das Diazomethan, s. d.

Literatur: A. HANTZSCH und G. REDDELIEN, Die Diazoverbindungen. Berlin 1921 (vgl. A. ANGELI, Rend. Accad. Lincei [5] 31, I, 283 [1922]). *G. Cohn.*

Dichlorbenzol s. Bd. II, 268.

Dichlorhydrin s. Chlorhydrine (Bd. III, 320).

Dichte. Die Dichte von Gasen oder Dämpfen bezieht man meist auf Luft von gleicher Temperatur und gleichem Druck als Einheit. Wenn man diese „Dampfdichte" mit 29 multipliziert, so erhält man das Molekulargewicht des betreffenden Gases. Flüssige und feste Substanzen bezieht man allgemein auf Wasser von 4°. Um die Dichte zu bestimmen, mißt man das Volumen, welches eine bekannte Masse der betreffenden Substanz einnimmt, oder umgekehrt die Masse eines bekannten Volumens (s. Pyknometer). Wenn man die Masse in Grammen, das Volumen in Kubikzentimetern mißt, so ist

$$\text{Dichte} = \frac{\text{Masse}}{\text{Volumen}}.$$

Man kann demnach die Dichte auch als die Masse der Volumeneinheit bezeichnen. Weil die Masse der Volumeneinheit Wasser von $4^0 = 1$ gesetzt ist, so kann man die Dichte auch folgendermaßen festlegen: Die Dichte eines Körpers ist das Verhältnis seiner Masse zu der Masse eines gleichen Volumens Wasser von 4°. Weil ferner die Massen proportional den Gewichten sind (aber nur am selben Ort!), so kann man das Verhältnis der Massen durch das Verhältnis der Gewichte ersetzen und darf für Dichte als praktisch gleichwertig den Ausdruck *spez. Gew.* gebrauchen, indem man setzt:

$$\textit{Spez. Gew.} = \frac{\text{Gewicht}}{\text{Volumen}},$$

Bei porösen Körpern, z. B. galvanischen Kohlen, spricht man von der scheinbaren Dichte im Gegensatz zu der „wahren" Dichte, welche man erhält, wenn man vom Gesamtvolumen das Porenvolumen abzieht und diesen Wert in die obige Gleichung einsetzt.

Pulverförmige Substanzen kennzeichnet man durch ihr „Schüttvolumen", indem man eine bekannte Gewichtsmenge in einem hohen Meßzylinder rüttelt, bis das Volumen ziemlich konstant geworden ist. Man kann dann den von 1 *kg* eingenommenen Raum in Kubikzentimetern oder umgekehrt das Gewicht von 1 *l* (Schüttgewicht) angeben. *K. Arndt.*

Dichtungen und Dichtungsmaterialien bezwecken, den Durchtritt von gasförmigen, flüssigen oder festen Stoffen durch die Unterbrechungen der Wandungen oder durch diese selbst zu verhindern. Sehr wesentlich ist hierbei der Druckunterschied auf den beiden Wandungsseiten und die Stetigkeit bzw. der Wechsel der Dichtungen sowie ihre Sicherung, namentlich bei Hochdruck oder Hochvakuum. Ständige Dichtungen werden durch Verschmelzen der Wandränder hergestellt, z. B. bei Glas, Quarzglas und bei den Metallen, wie Blei, Aluminium, Eisen, Kupfer, in neuester Zeit mittels der autogenen oder elektrischen Schweißung (Bd. II, 2) oder mit Thermit (Bd. I, 325). Die Dichtung erfolgt also mit dem

gleichen Material, aus dem die Wandung besteht, und hat bei entsprechender Ausführung die gleichen mechanischen Eigenschaften. Gasometer, Behälter, Dampfkessel, Leitungen für Dampf, Preßluft u. s. w. werden in dieser Weise selbst für sehr hohe Drucke abgedichtet. Minder fest sind gewöhnlich die Lötungen, weil sie die Benutzung eines fremden Materials erheischen, haben aber den Vorteil der leichteren Herstellung und, falls es nötig sein sollte, bequemeren Lösung, meist durch einfache Erhitzung, während die geschweißten Dichtungen nur durch Trennung, Durchschneiden — heute z. B. mittels des Schneidverfahrens (Bd. **II**, 8) — d. h. unter Materialverlust, aufgehoben werden können. Gewöhnlich versteht man unter Dichtungen aber nur solche Verbindungen von Wandungen, bei denen besondere Dichtflächen verwendet werden, die entweder direkt oder mit Zuhilfenahme von geeigneten Dichtungsmaterialien in gegenseitige Berührung gebracht werden. Man kann unterscheiden: *a)* ebene, *b)* konische und *c)* zylindrische Dichtflächen.

a) Ebene Dichtflächen zerfallen in: 1. Nietungen, 2. Schliffflächen- und 3. Flanschdichtungen.

1. Nietungen werden in der Weise hergestellt, daß die einander zugepaßten Flächen mit Nieten fest zusammengezogen und die Fugen verstemmt werden, mitunter auf beiden Seiten der Bleche, um doppelte Sicherheit zu erzielen. Auch die Köpfe der Nieten werden durch Hämmern oder Pressen — hydraulische Nietung — fest gegen ihre Unterlagen abgedichtet.

Nietungen sind überaus gebräuchlich bei Behältern für Gase, Flüssigkeiten und feste Körper, desgleichen bei Leitungen für dieses und haben namentlich infolge der maschinellen Durchführung einen hohen Grad von Zuverlässigkeit erreicht. Beim Undichtwerden, besonders infolge Rostens, aber auch infolge von Druckbeanspruchung sind die Nietungen leicht nachzuarbeiten und, falls erforderlich, zu trennen. Als ebene Flächendichtung kann man auch die Umbördelung nach dem *D. R. P.* 226 904, von PARKINSON und WOODALL, ansehen, bei der ein in die Bohrung der Fläche eingeführtes Rohr mit einem inneren Rande versehen wird, der sich durch Zurückschrauben einer konischen Spindel gegen die Außenseite der Fläche fest gegenpreßt und somit eine dichte Verbindung des Rohrrandes mit der Fläche hervorbringt. Die Nietung wird bei zähen Metallen, wie Eisen, Kupfer, Aluminium, Nickel, angewendet. Die Abwesenheit fremder Metalle macht sie als reinmetallische Dichtung, namentlich für chemische Zwecke, wertvoll.

2. Die Schliffflächendichtung kommt in erster Reihe bei Schiebern und Ventilen in Verwendung. Der Druck zum Aufeinanderpressen der Dichtflächen ist bedeutend geringer als bei den Nietungen, aber immerhin noch mitunter so beträchtlich, daß man, wo es angängig ist, den Überdruck selbst zur Abdichtung mitbenutzt, indem man die Dichtungsfläche auf der Hochdruckseite anordnet, z. B. bei Rückschlagventilen und Schiebern. Die besonders bei Schiebern hiermit verbundene Beeinträchtigung der Beweglichkeit läßt sich durch vorübergehende Aufhebung des Überdrucks durch Umdrehung od. dgl. aufheben. Die Breite der Dichtflächen richtet sich nach dem Überdruck und nach dem Material der Dichtflächen, ferner nach dem abzudichtenden Medium.

Äther muß daher eine viel größere Dichtfläche erhalten als Schmieröl und Gase eine besonders große. Bei Gasen steigert man daher die Wirkung der Flächendichtung durch Bestreichen mit einem zähen Fett, z. B. Vaselin, Lanolin bei Exsiccatordeckeln oder feuchtet die Dichtflächen mit einer indifferenten Flüssigkeit an. Gegen vollkommen trockene Gase sind ebene Schliffflächen sehr schwer abzudichten. Bei periodischen Abdichtungen wird meist der Sitz aus einem Material anderer Härte gefertigt als der Deckel. Im Gegensatz zur Nietungsdichtung wird für Schliffflächen hartes Material bevorzugt, z. B. Stahl, Gußeisen, Messing, Nickel, Hartblei, Hartgummi, Porzellan, Steinzeug, Glas u. s. w., doch auch Holz, namentlich für Flüssigkeiten wegen der durch die Aufquellung erzielten Anpressung. Die Schliffflächendichtung gehört zu den am leichtesten herzustellenden und zu lösenden Dichtungen, erfordert aber sehr sorgfältige Anfertigung.

3. Flanschdichtungen stehen in der Herstellung und Lösung der Dichtung zwischen den beiden ersten Untergruppen. Sie kommen namentlich in Frage bei Gefäßen und Rohren, die entweder direkt mit ihnen versehen oder aber nur in Form von umgebördelten Rändern angebracht werden, über die noch besondere Flanschringe für die Bolzen gestülpt sind. Auch können die Flansche angeschraubt, genietet oder geschweißt sein. Die Breite der Flanschflächen sowie ihre sonstige Beschaffenheit hängt von dem Überdruck ab, desgleichen die Stärke der Zusammenpressung durch die Bolzen.

Die Dichtflächen sind gewöhnlich nicht glatt, sondern werden mit konzentrischen Riefen, Rillen, Wellenbergen und Wellentälern — gewöhnlich einander entsprechend —, oft auch mit Nut und Feder versehen, damit das später zu besprechende Dichtungsmaterial festgehalten wird. Zur Abdichtung dient meist nur der zwischen den Bolzen liegende Flächenraum; die Mitverwendung des anderen Raumes hat nur dann einen Zweck, wenn die Bolzen selbst durch besondere Mittel abgedichtet werden. Die starke Beanspruchung der Flanschflächen erfordert entsprechende Verstärkung der benachbarten Rohrteile; bei den starren keramischen Materialien, wie Glas und Steinzeug, macht man daher die Flanschansätze äußerlich konisch und fängt sie mit konisch gebohrten Schellen ab, die die Flansche aneinanderpressen. Die Ausführung empfiehlt sich namentlich bei Druckleitungen. Das spröde Material des Hartgummis kann in gleicher Weise verflanscht werden. Nicht zu lange starre Rohre aus Steinzeug oder Glas werden oft unter Benutzung von weichen Dichtungsmaterialien, wie Gummi mit Gewebeeinlage, zwischen 2 Flanschen eingeschaltet und mit langen Zugankern gegen die Flansche abgedichtet. Die Dichtungsringe liegen hierbei vorteilhaft in vertieften Ringen, die den Austritt nach außen verhindern, und die in kräftiger Ausführung gehaltenen Zuganker werden gegenseitig versteift oder durch die Flanschen gesichert, um keinen seitlichen Druck hervorzurufen, der die Glasrohre zertrümmern würde. Hierher gehören die Abdichtungen der Mannlöcher, Türen und Fenster, die des besseren Abschlusses wegen besondere Dichtflächen — Nuten — erhalten und durch Riegel, Schlösser u. dgl. gesichert werden, Dielen, Wände u. s. w., die gegeneinander mit Nut und Feder und vielfach noch mit besonderen Materialien abgedichtet sind. Auch über die Fugen genagelte oder geschraubte Leisten bewirken Abdichtung gegen Gase für Ventilationszwecke oder gegen staubige Materialien bei Müllereien u. dgl. Zum Schutz gegen den Durchtritt von Feuchtigkeit werden die Zwischenräume mit faserigem Material, wie Hanf, Lappen, die oft mit Teer getränkt sind, verstopft, kalfatert, nachdem bei Wasserkästen u. dgl. die Aufquellung durch Abfangen mit Zugankern in Schranken gehalten ist.

Während bei den Flanschen die Anpressung außerhalb der Dichtflächen bewirkt wird, wird namentlich bei kleineren Flächen, z. B. Armaturteilen, die Verschraubung in das Innere verlegt und die Abdichtung als Ringfläche gestaltet, die entweder rein metallisch oder unter Benutzung von Dichtungsmaterialien erfolgt. So werden z. B. Hähne, Ventile mit Außengewinde und daran sich anschließender Ringdichtfläche versehen, der am besten eine vertiefte Ringfläche entspricht, damit die Dichtung nicht beim Verschrauben herausgedrückt wird. Wegen der gleichzeitig drehenden Bewegung der Abdichtung wählt man hier besser härtere Dichtungsmittel, wie Blei-, Kupfer-, Drahtringe, während Gummiringe mit besonderem glatten Metallring bedeckt werden müssen, der auf sie nur den Druck, aber nicht die Drehung überträgt. Bei geringerer Anpressung ist dies nicht nötig, z. B. bei Konservenglasdeckeln, wo weicher Gummi genügt, ev. mit Gewebeeinlage. Auch die mannigfachen Schlauchkuppelungen mit ringförmiger Dichtscheibe gehören hierher, wobei aber auch die Anpressung durch eine Überwurfmutter oder einen Bajonettverschluß erfolgen kann, wodurch die Verbindung und Lösung beschleunigt wird.

Die Benutzung des Überdrucks zum Anpressen ist bei den eigentlichen Flanschdichtungen nur möglich, wenn es sich um offene Gefäße handelt. Bei geschlossenen Räumen können nur Mannlochdeckel, Türen u. dgl. von nicht kreisrunder Gestalt verwendet werden, die mit ihrer Schmalseite in die Längsseite der Öffnungen eingeführt werden. Hierbei empfiehlt es sich, die Bolzenmuttern nach außen zu verlegen oder die Flanschen mit Bügeln zu versehen, wie bei den Mannlöchern. Einfacher einzubringen sind die Membranverschlüsse, d. h. Platten aus weichem Material, wie Gummi, Leder od. dgl., welches die Dichtflächen durch den Innendruck abschließt. Die Dichtflächen werden bei größeren Öffnungen siebartig ausgeführt. Hierher gehören auch die Schlauchmembranen, d. s. Schläuche aus dünnem, weichem Material, z. B. Gummi oder Haut, welche an dem einen Ende offen sind. Diese Schläuche gewähren nur in einer Richtung Durchgang, legen sich aber in der anderen mit ihren Flächen fest aneinander.

Die Dichtungsmaterialien sind je nach der Art der Dichtung und ihrer Beanspruchung verschieden. Für Flansche richten sie sich in erster Reihe nach deren Beschaffenheit, ferner nach dem Material, das abgedichtet werden soll, besonders nach seiner Temperatur, nach dem Überdruck und nach der Stetigkeit bzw. dem Wechsel der Dichtung. Unbearbeitete Flansche bzw. solche mit nicht genau parallelen Dichtflächen erfordern dickere Einlagen und schärfere Anpressung; für gut gegeneinander abgepaßte genügen mitunter bereits papierdünne Flächen oder das Überstreichen mit einem Kitt oder Klebstoff, mitunter kann auch dieser fortfallen. Das Dichtungsmaterial muß gegen das abzudichtende Medium durchaus widerstandsfähig sein, darf also keine löslichen oder bei höherer Temperatur zerstörbaren Bestandteile enthalten. Es muß vor allen Dingen eine solche Zähigkeit besitzen, daß es sich dicht an die Flanschflächen bzw. seine Vertiefungen anlegt und weder zerquetscht noch herausgedrückt wird.

Diesen nicht immer leichten Anforderungen sucht man in verschiedener Weise nachzukommen. Weichgummischeiben genügen für nicht zu hohe Drucke kalter Medien bei gut vorgearbeiteten Flanschflächen, die mit Riefen oder Nuten versehen sind. Bedeutend größere Festigkeit erlangen sie aber durch Einlagen von Leinen- oder Baumwollgeweben, die vor dem Vulkanisieren eingefügt sind. Diese Dichtungen können sogar für überhitzten Dampf verwendet werden, falls die Flanschflächen entsprechend ausgeführt sind. Für noch höhere Temperaturen wendet man Asbestgewebe an; doch besitzt dieses eine viel geringere Festigkeit und muß daher in stärkerer Ausführung genommen werden.

Der Gummi wird oft mit Korkpulver zur Erhöhung der Elastizität sowie mit Schwerspat, Gips, Talk u. dgl. versetzt (gefüllt), die Festigkeit wird aber durch diese Zusätze nur in begrenztem Umfang vermehrt. Besser wirken Zusätze von Fasern von Hanf, Baumwolle, Asbest u. s. w., falls sie innig mit der Gummimasse verbunden sind (z. B. It-Platten, wie Klingerit, Gummi-Asbest u. a.). Anstatt der Gewebeeinlagen werden auch gewebte, geflochtene oder geklöppelte Gurte und Schläuche benutzt, die mit Gummimasse vor dem Vulkanisieren getränkt werden. So legt SCHULTZE im *D. R. P.* 14778 das gewebte Band von Leinen, Hanf oder Baumwolle spiralförmig aneinander, tränkt es mit Gummi und vulkanisiert dann, während THOENES im *D.R.P.* 118152 in gleicher Weise mit Asbestschnur verfährt.

Zur Versteifung der Gummidichtungsringe versieht sie EWALD im *D. R. P.* 243966 mit einem Hartgummikern. Hierdurch werden sie besonders geeignet für Schlauchkupplungen, da sie leicht eingelegt und herausgenommen werden können. Noch größere Widerstandsfähigkeit wird durch metallische Einlagen geschaffen (RIECK, *D. R. P.* 6110), so nach LAESSIG, *D. R. P.* 10228, durch einen wellenförmigen Kupferfaden, der mit Kautschuk verklebt ist, und durch Drahtgaze nach HECHT & KÖPPL, *D. R. P.* 18736, die mit Gummilösung, Asbest, Bolus, Leinöl, Schwefel und Benzin vermischt, gepreßt und mit Wülsten versehen wird. Doch genügt oft bereits die lose Verbindung des Gummis mit den Metallen. Zum Beispiel hält CARTER im *D. R. P.* 40894 konzentrisch mit dünnen Streifen verbundene rautenförmige Gummiringe mittels Bleiringe von rechteckigem Querschnitt getrennt und bewirkt hiermit, daß beim Zusammenpressen die Gummiringe sich abflachen, aber durch die dazwischenliegenden Bleiringe am Ausweichen gehindert sind.

Die Elastizität des Gummis sucht man mitunter durch faserige oder pulverige Materialien zu ersetzen, die in Gewebeschläuchen eingeschlossen sind; so benutzen KÖHSEL & SOHN im *D. R. P.* 6780 Faserstoffe mit gepulverten Mineralien, HÄRTL im *D. R. P.* 62417, Holzzellstoff, ZANKL im *D. R. P.* 72863 Faserstoff, gemischt mit geschlämmtem Ton oder Kreide im Verhältnis von 4:1, und ADOLPH im *D. R. P.* 66686 Tonerde, Holzsägemehl und Sand. Letzterer tränkt die Mischung mit Zement behufs Abdichtung von Mannlöchern. Überhaupt eignen sich Schläuche ganz besonders für Mannlöcher.

Besonders häufig wird Asbestfaser als Schnur, Gewebe oder Pappe gewählt. Ihre Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und schwache Alkalien sowie gegen hohe Temperaturen macht sie gerade für chemische Prozesse sehr wertvoll; doch ist sie sehr ungleich in ihrer Beschaffenheit. Die Festigkeit in gesponnener oder verwebter Form hängt insbesondere von ihrer Länge ab, die für die Verarbeitung die gute Verfilzung und Verflechtung bedingt. Die Asbestdichtung muß vor dem Einlegen mit Wasser, Öl oder für Säuren mit Wasserglaslösung angefeuchtet werden; doch wird ihre Festigkeit hierdurch beträchtlich verringert und die Verlegung bei senkrechten Dichtflächen erschwert. Man hilft sich so, daß man vor dem Einlegen die Dichtflächen mit der betreffenden Flüssigkeit benetzt, und klebt so gewissermaßen die Asbestdichtung fest. Größere Steifheit haben gewebte Flanschringe, doch auch sie blasen verhältnismäßig leicht aus. Man verstärkt daher die Asbestdichtungen in ähnlicher Weise, wie bei den Gummidichtungen angegeben, mit Metallen, die teils als Unterlage bei der Anfertigung dienen, teils nachträglich in die Masse eingedrückt werden oder als Umhüllung ausgebildet sind.

Für viele Zwecke genügen zur Abdichtung Metalle ohne Packungsmaterial, allerdings dürfen sie nicht zu hart sein, damit sie sich der Dichtfläche anschmiegen können. So wird namentlich Blei für Gewindedichtungen genommen und hält selbst hohem Druck stand, vorausgesetzt, daß es durch eine Nut am Herausquellen verhindert wird. So dichtet MICHALK, *D. R. P.* 78815, mit spiralig aufgewickeltem Profildraht ab, der durch radiale Bänder zusammengehalten wird, und DEISENHOFER, *D. R. P.* 57423, formt die Metalldichtungsscheibe mit dicht aneinander liegenden konzentrischen Riefen, die beim Zusammenpressen der hervorragenden Ringe diese in sich aufnehmen. Nachgiebiger beim Zusammenpressen ist nach KOCH (*D. R. P.* 127759) Metallfilz in Plattenform, der mit Drahtgewebe versteift wird und noch die für manche Zwecke vorteilhafte Eigenschaft der elektrischen Leitfähigkeit besitzt, oder Bleiwolle im Gemisch mit Graphit und Öl. Für Hochdruck benutzt man häufig harte oder elastische Metallringe, die durch die Zusammenpressung sich eng an die Dichtflächen anlehnen (*D. R. P.* 276373, 338536, 451450, 459509).

Ersatzstoffe für Kautschuk kommen in den mannigfachsten Formen vor. KIRCHHOF tränkt (*D. R. P.* 115324) Hadernstoffpappe mit Blutalbumin, speziell für Dampfdichtungen. Durch die Hitze gerinnt das Albumin und gibt dampfdichten Verschluß; es ist billiger als Gummi, verbrennt aber nicht wie dieser. WALTER pergamentiert (*D. R. P.* 179030) die aus Papiermasse geformte Dichtung an der Oberfläche mit verdünnter Schwefelsäure oder Chlorzink, speziell für Nahrungsmittel. Ähnlich zusammengesetzt ist die Vulkanfiber (s. d.), die durch Behandlung von Baumwolle mit Chlorzink entsteht. Sie kann nicht für heiße Dichtungen verwendet werden, eignet sich aber vorzüglich für kalte, selbst unter hohen Drucken z. B. für komprimierte Kohlensäure. Im Gegensatz zu Gummi werden von Ölen, Benzin, Petroleum u. s. w. nicht angegriffen die aus Gelatine mit Chromsäure hergestellte elastische Masse, desgleichen mit Bakelit versetzte Faserstoffe. LOIDL (*D. R. P.* 21916) empfiehlt für hohen Druck und Hitzegrad in mehreren Schichten miteinander gekreuzt durch Wasserglas geleimtes Holzfurnier, das vor dem Gebrauch in Wasser getaucht werden muß. Leder wird für nicht zu große Dichtflächen vielfach benutzt, z. B. für Kältemaschinen, auch für Gewinde mit Dichtflächen, desgleichen Kunstleder. Dem Leder zieht CAHÜE (*D. R. P.* 179927) ungegerbte Haut vor, die in besonderer Weise vorbereitet wird. Auf andere Ersatzstoffe kann hier nur hingewiesen werden.

b) Konische Dichtflächen zerfallen in: 1. erst beim Anpressen konisch werdende, 2. konische Schliffflächen- und 3. konische Raumdichtungen.

1. Erst beim Anpressen konisch werdende Dichtungen werden am einfachsten durch den üblichen Flaschenverschluß verdeutlicht. Der meist zylin-

drische Stopfen aus Kork oder Gummi wird beim Einpressen in die konische Flaschenmündung ebenfalls konisch und dichtet infolge des Bestrebens, die zylindrische Gestalt wieder anzunehmen, also infolge seiner Elastizität, gut ab.

Bei der Abdichtung gegen höheren Druck wird gewöhnlich dieser zur Anpressung mitbenutzt, z. B. bei Flaschen mit Selterwasser oder Sekt der Stopfen so tief in den Hals eingedrückt, daß er sich gegen den inneren Konus legt und so selbst abdichtet. Auch der äußere Konus wird in gleicher Weise abgedichtet bei der Flüssigkeitssterilisierung, wenn die erhitzten Flüssigkeiten erkalten. Von der Elastizität des Holzes macht man bei der Dichtung von Bohrungen Gebrauch, indem man in die zylindrische Öffnung einen konischen Pflock eintreibt und somit auch diese konisch gestaltet. Dünnes Blech, zu einem zylindrischen Rande aufgebogen, wird durch einen Deckel mit konisch gedrücktem Rande (z. B. bei Konservenbüchsen, Calciumcarbidbehältern u. s. w.) so dicht abgeschlossen, daß die Luftkeime oder Gase nicht hindurchtreten können, selbst wenn wie bei den Konservenbüchsen der Atmosphärendruck darauf einwirkt.

Konisch gebohrte Löcher werden oft durch warm eingezogene Nietbolzen verschlossen, die durch das Hämmern selbst eine konische Gestalt annehmen und durch die Köpfe an beiden Seiten der Wandung einen festen Halt erlangen. In ähnlicher Weise werden bei Dampfüberhitzern die Stirnwände mit konischen Bohrungen versehen, in die die Überhitzerrohre eingewalzt und beiderseitig schwach aufgeweitet werden. Noch intensiver wirkt die mehrmalige wellige Verwalzung der übereinander gestülpten Rohrenden, sie widersteht selbst hohen Drucken bei hohen Temperaturen.

Erfordern diese Abdichtungen besondere Vorrichtungen, so sind die Gewindedichtungen sehr leicht auszuführen. Muffen-, Flanschen- und Wandungsgewinde werden gewöhnlich zylindrisch angefertigt, dagegen die Gewinde von Bolzen und Rohren schwach konisch. Wird also das eine Gewinde mit dem anderen verschraubt, so tritt eine Aufweitung und infolgedessen Festpressung ein, die meist durch Zusatz von Hanf und Mennige völligen Abschluß herbeiführt. So werden Gasleitungsrohre mit Überschraubmuffen, Dampfrohre mit Überschraubflanschen dicht verbunden, aber auch kleine Gewindebohrungen durch Schraubbolzen abgedichtet. Für größere Überdrucke genügen allerdings diese Verschraubungen nicht.

Die MANNESMANNRÖHRENWERKE verschrauben (*D. R. P.* 256 874) Rohre ganz besonders dicht miteinander, indem an ihr Außengewinde eine konische Fläche angesetzt wird, die sich beim Verschrauben gegen eine zylindrische des Nachbarrohrs fest gegenpreßt. Auch leicht erstarrende Körper, wie Harze, werden zur konischen Abdichtung benutzt, z. B. bei hochgradigen Thermometern, wo sie nach der Einfüllung von Stickstoff oder Kohlensäure sich gegen die sich verengende Öffnung drängen und die Zuschmelzung ermöglichen. Falls die Reibung der konischen Dichtung nicht ausreicht, den Überdruck zu überwinden, muß durch Verschraubung mit Bolzen, Zugstangen u. dgl. eine Sicherung hergestellt werden. Leicht handlich ist auch der Flaschenverschluß gewisser kohlensaurer Wässer, der aus einer mit Gummischlauch überzogenen Metallscheibe besteht, die nur bei Dehnung des Gummischlauches, also bei Verminderung seiner Wandstärke, in den Flanschenhals eingeführt werden kann, aber in gewöhnlichem Zustande einen größeren Durchmesser besitzt und sich daher von innen fest gegen die Öffnung legt.

Von Dichtungsmaterialien kommen außer den genannten in Frage: faserige und breiige Substanzen, wie Ton, Lehm, Mörtel, Gips, Schwerspat, Kitte, Klebemittel, Metalle, Gewebe, Schwämme, meist in feuchtem Zustande.

2. Konische Schliffflächendichtungen eignen sich besonders für harte Materialien, wie keramische, metallische, aber auch spröde, wie Hartgummi, Horn u. dgl. Das einfachste Beispiel ist der Verschluß einer Flasche mit eingeschliffenem Glasstöpsel, der bei Flüssigkeiten absolut sein kann, da diese durch Eintritt in die Dichtflächen die Abdichtung vergrößern.

Andererseits kann hierdurch aber der Stopfen sich festsetzen, falls die Flüssigkeit durch chemische oder physikalische Einwirkung in den festen Zustand übergeht, z. B. Natronlauge sich in Soda umwandelt. Für feste Substanzen, wie Pulver, werden die konischen Flächen gewöhnlich mit dünnem, schmiegsamem Papier belegt, für Gase werden sie mit zähen Flüssigkeiten, wie Öl, Lanolin, Vaselin, eingerieben oder mit flüssigen Säuren, wie Schwefelsäure, wenn diese gegen die Gase indifferent sind. Die gleiche Abdichtung wird bei Glasrohrverbindungen angewendet, indem das eine Glasrohr verengt, das andere aufgeweitet wird. Die Sicherung gegen das Abgleiten erfolgt durch außen angebrachte Gummi- oder Federverbindungen. Für absolutes Vakuum, wie es bei Quecksilberlampen erforderlich ist, wird der Glaskonusschliff nach dem *D. R. P.* 267 394 der QUARZLAMPEN-GESELLSCHAFT mit Quecksilber derart überschichtet, daß es in jeder Lage der Dichtung den Konus bedeckt. Auch Glashähne gehören zu den konischen Dichtungen, sie werden selten poliert, gewöhnlich aber mit zähflüssigen Mitteln geschmiert. Für fettauflösende Flüssigkeiten empfiehlt HEIMANN (*D. R. P.* 278 510) eine Mischung von 6 Tl. Glucose mit 1 Tl. Glycerin und 2 Tl. gebrannter Magnesia, die unter Flockengraphitzusatz so lange gerührt wird, bis Bindung eintritt. Die Abdichtung ist bei Glas besonders günstig bei Zunahme des Durchmessers um 1 *mm* bei 10 *mm* Höhe, bei Steinzeug mit meist der doppelten Zunahme. Die Glasabdichtung verstärkt GEPPERT durch ein an den Hahnmantel angesetztes Vakuumgefäß und verhindert so das Herausdrücken des Hahnkükens durch Überdruck. Steinzeughähne dichten gewöhnlich ohne Schmiermittel vollkommen ab, werden aber meist nur für Flüssigkeiten angewendet, die selbst schmierend und abdichtend wirken. Rotierende Wellen erhalten oft zwecks Abdichtung einen schwach konischen Bund, der gegen eine gleich gestaltete Wandungsbohrung sich anlegt, z. B. bei Zentrifugalpumpen und Exhaustoren; die Reibung ist hierbei viel geringer als bei Stopfbüchsen. Daher wird die Konuswellendichtung auch bei Anzeigeapparaten

angebracht, bei denen die Wandreibung das Meßresultat beeinflussen würde. Die Konusabdichtung wird mit Klingeritkonussen (*Chem.-Ztg.* **1913**, 1288) sogar für 80 *Atm.* Überdruck ausgeführt bei 2000 Umdrehungen pro Minute.

Soweit nicht der Überdruck zum Anpressen des einen Konus auf den anderen benutzt werden kann – also z. B. bei Gefäßen, deren Innenraum zugänglich ist –, muß durch Bolzen oder Verschraubung, z. B. durch Überfangmuttern, die Zusammenpressung bewirkt werden. Man dichtet so mit rein metallischer Dichtung gegen Drucke von Hunderten von Atmosphären ab (*Chem.-Ztg.* **1913**, 1288). Gewöhnlich wendet man für die Konusse Materialien von etwas verschiedener Härte oder etwas verschiedener Konizität an, um durch die Anpressung einen vollkommenen Ausgleich zu erzielen.

Eine viel benutzte Vereinigung der Verschraubung mit der konischen Flächendichtung stellen die beiderseitig konischen Rohrgewinde dar, die zur Abdichtung komprimierter Gase ohne Zuhilfenahme von Dichtungsmitteln dienen, also Drucken bis zu mehreren 100 *Atm.* standhalten.

An und für sich werden für die konischen Schliffflächen die gleichen Dichtungsmaterialien benutzt wie für die Flanschverbindungen. Für Gase reichen aber oft zähe Flüssigkeiten aus, falls nicht überhaupt darauf verzichtet wird. Natürlich muß dann die Anpressung bedeutend stärker ausfallen.

Zu den konischen Schliffflächendichtungen kann man auch die Kugelflächendichtungen rechnen, welche namentlich bei Kugelventilen in Frage kommen. Sie haben gegenüber den konischen den Vorteil, daß die Dichtfläche wechseln kann, sind aber meist nicht absolut dicht, weil die Herstellung und Aufrechterhaltung der vollkommenen Kugelgestalt große Schwierigkeiten macht. Gewöhnlich wirken sie durch den Überdruck abdichtend und am sichersten dann, wenn die Dichtflächen mit Flüssigkeit benetzt sind, also bei Einschaltung in Flüssigkeitsleitungen.

3. Konische Raumdichtungen sind ringförmige Räume von nach außen hin abnehmender Breite, die mit Dichtungsmaterial gefüllt sind. Um dieses einzulegen, müssen die Begrenzungswände in lösbarer Verbindung miteinander stehen; es handelt sich daher um flanschartige Verbindungen, deren Dichtflächen nicht parallel, wie oben beschrieben, sind, sondern in der einfachsten Ausführung nach innen zu vertieft.

Wird der Dichtungsraum mit gleichmäßig starkem, elastischem Material belegt, so ergibt sich auf der Innenseite eine schwächere und auf der Außenseite eine stärkere Pressung, und der Überdruck im Innern drängt das Dichtungsmaterial gegen die Verengung des Dichtungsraums. Richtiger ist es natürlich, von vornherein dem Dichtungsmaterial einen konischen Querschnitt zu geben.

Als Dichtungsmaterialien kommen für die konischen Raumdichtungen in Frage die bereits bei den Flanschen erwähnten, doch wird hier mehr Wert auf Zähigkeit als auf Festigkeit gelegt, da die Beanspruchung auf Zusammenpressung besonders in Frage steht. Also faserige, breiige Substanzen, Kitte, Leder, Gummi, Papierstoff, Schnüre, Gewebe, Geflechte, vermischt oder getränkt miteinander, entsprechen den meisten Ansprüchen. Für größere Drucke werden Metalle verwendet, weichere und härtere, in letzterem Fall aber ebenso wie die Wandungen der Dichtungsräume, sauber bearbeitet und zugepaßt. Konische Raumdichtungen kommen auch in Frage beim Verschluß der Zwischenräume eines porösen Materials, z. B. Sandstein, Schamotte, Steinzeug, Mauerwerk, Holz, Metall, wie Gußeisen, mittels Imprägnierung mit Ölen, Salzen, Klebstoffen oder der Oberfläche mit Anstrichen, Metallüberzügen u. s. w. Besondere Schwierigkeiten entstehen, wenn die betreffenden Materialien bei höherer Temperatur durchlässig werden, z. B. bei der Hochdruck-Synthese.

c) Zylindrische Dichtflächen können unterteilt werden in: 1. solche mit oder ohne elastische Dichtungsmittel, 2. Muffendichtungen und 3. Flüssigkeitsverschlüsse.

1. Zylindrische Dichtflächen mit und ohne elastische Dichtungsmittel werden am einfachsten gekennzeichnet durch die Gummischlauchanschlüsse, d. h. durch die Verbindung von Rohrenden mit übergestülpten Schlauchstücken.

Hierbei kann die Verbindung eines Rohrendes mit einem Schlauchstück als zylindrische Dichtung ohne besonderes Dichtungsmittel und die Verbindung zweier Rohrenden mittels eines Schlauchstücks als solche mit Dichtungsmittel aufgefaßt werden. Soll das Abgleiten der Schlauchdichtung vermieden werden, so wird das Rohrende auf der Außenseite gerieft, gewellt, gewulstet, kurz mit Erhöhungen und Vertiefungen versehen, damit das Schlauchstück abwechselnd aufgeweitet und verengt wird. Noch besser wirkt die Verschnürung, die selbst sehr hohen Drucken widersteht, falls das Schlauchstück druckfest ist, also z. B. mit Stoff-, Drahteinlagen oder in anderer Weise gesichert ist. An Stelle der Umschnürung kann eine aufgesteckte Hülle, Rohrstück, Muffe od. dgl. verwendet werden, um den Druck abzufangen und die Reibung zu vermehren. Doch müssen die Rohrenden selbst gegeneinander verfestigt werden, um namentlich bei Druck ihre Trennung zu verhindern. So dichten MÜLLER und MINICH (*D. R. P.* 76008) die zylindrischen Flanschränder mit einem elastischen Ringstreifen ab, der durch einen mehrteiligen Muffenring festgehalten wird. Hierher gehört auch das Fahrradreifenventil, ein Rohrstück mit Öffnung in der Wandung, die durch einen Gummischlauch überdeckt wird. Bei Innendruck im Rohr dringt Luft nach außen, bei Außendruck aber nicht nach innen, und da diese Dichtung mit ihrer Innenseite mit dem Reifeninnern in Verbindung steht, so wirkt sie als Rückschlagventil in dem Sinne, daß wohl Luft eingeblasen, aber nicht abgelassen werden kann. Ebenfalls selbsttätig abdichtend wirkt die Manschettendichtung, d. h. aus elastischem Material eine zylindrische Hülle, die flanschartig mit ebener Fläche oder einer zweiten zylindrischen Hülle verbunden ist. Die Abdich-

tung erfolgt also von Rohr zu Fläche oder Rohr zu Rohr. Manschettendichtungen von Fläche zu Rohr werden z. B. benutzt bei hydraulischen Pressen und bei Wasserdruckreglern von BLANCKE & Co., wo eine Ventilfläche gegen einen Zylinder dicht zu halten ist, bei Kühlapparaten zur Abdichtung der Rohre gegen die Wandung. SORGE (*D. R. P.* 173 287 und 210 040) bildet die Manschette aus einer gelochten Gummiplatte, deren Lochrand sich in Zylinderform gegen die Rohrwand legt und auch genügende Wandstärke erhält, falls die Platte verdickt wird. Ein Beispiel der Abdichtung von Rohr zu Rohr ist die bekannte Druckwasserleitungsschlauchkupplung der Laboratorien. Hier legt sich die äußere zylindrische Hülle gegen die Innenwandung der Kupplung und die innere gegen die Außenwandung des Wasserleitungshahns, und da die Verbindung beider Hüllen nach außen nicht entweichen kann, wird vollständig dichter Abschluß nach allen Seiten hin erwirkt.

An Stelle der Außendichtung kann auch das Schlauchstück in das Rohrinnere verlegt werden, sich also durch den Innendruck gegen die Innenwandungen pressen. Man kann so gegen sehr hohe Drucke abdichten, vorausgesetzt, daß die Durchgangsverengung nichts schadet und die Rohrenden an ihrer Trennung gehindert sind. Natürlich müssen die Stoßfugen sehr schmal sein. In ähnlicher Weise dichtet RABE (Deutsch. Reichsges.-Musterschutz 290 761) ein Metallrohr mit einem Glasrohr ab, indem er das Schlauchstück nach innen verlegt.

Zylindrische Dichtflächen ohne elastische Dichtungsmittel sind z. B. in nachgiebiges Material hineingetriebene Stifte, Stangen u. dgl. Dichtigkeit wird hier nur erreicht, wenn eine gewaltsame Erweiterung der Öffnung hervorgerufen wird, welche einen kräftigen Gegendruck erzeugt. Als solche Materialien kommen in Frage Holz, Leder, Mauerwerk, weiche Metalle von zäher Beschaffenheit; doch kann auch umgekehrt das Material hart und der Stift nachgiebig sein. Soll unter Aufrechterhaltung der Dichtigkeit eine Bewegung des zylindrischen Teiles in seiner Hülle stattfinden, z. B. axiale, spiralförmige oder pendelartige Drehung, so werden meist Stopfbüchsen angewendet (s. d.). Einen Ersatz der Stopfbüchsen bilden die Labyrinthdichtungen, d. s. sehr lange zylindrische Dichtungen — etwa das 10fache des Durchmessers —, die in bestimmten Abständen kleine Erweiterungen enthalten, in denen sich der Überdruck treppenartig abdrosselt. Auch die Einbettung von mehreren genau geschliffenen, dicht aneinander stoßenden Ringen rechteckigen Querschnitts zwischen Welle und Hülle gibt einen hohen Grad von Abdichtung bei äußerst geringer Reibung, z. B. für Meßinstrumente. Handelt es sich nur um hin- und hergehende Bewegung, so wird die zylindrische Dichtung häufig durch Umhüllung mit glatter oder gewellter Metallmembran oder platten- oder schlauchförmigem Gummi ersetzt.

Bei den zylindrischen Dichtungen sind entweder elastische Dichtungsmittel gebräuchlich, wie Gummi, Kautschukband (Isolierband), Asbestpapier und -faser, Papier, Band, Gewebe, oder feste, wie Lack, Kitte, oder erstarrte Substanzen, wie Schwefel, Blei, Zinn, Salze, oder schließlich Flüssigkeiten, wie Wasser, Lösungen, Öle, Fette.

2. Muffendichtungen bestehen aus der Erweiterung des einen Rohrendes, in die das andere hineingeschoben wird, während der Zwischenraum mit einem Dichtungsmittel angefüllt wird. Zur besseren Lagerung des eingeschobenen Rohrendes wird die Muffe an der Ansatzstelle mit einer Verengung versehen, die einen nur wenig größeren Durchmesser als das eingeführte Rohrende hat. Die Wandungen des Muffendichtungsraums sind glatt oder gerillt, gerieft, gewellt, damit das Dichtungsmaterial besser anhaftet.

Oft werden die Muffen einer Vorbehandlung unterworfen, die die Adhäsion des Dichtungsmaterials erleichtern soll. Für Muffen, die mit geschmolzenem Blei ausgefüllt werden sollen, verzinnt z. B. EBBINGHAUS (*D. R. P.* 267 919) die Oberflächen, und FRIED versieht (*D. R. P.* 205 873) die Steinzeugmuffen unmittelbar nach dem Brande mit Öl- und Harzanstrichen für die Abdichtung mit Asphaltmasse. Das Dichtungsmaterial wird gewöhnlich nach dem Einstecken des Rohrendes in die Muffe eingeführt. Sollen die Muffen vergossen werden, so verstampft man den unteren Raum mit Asbestschnur od. dgl., damit das flüssige Material nicht durchläuft.

Das Dichtungsmaterial hängt von der Beschaffenheit der Muffen und dem abzudichtenden Medium ab. Bei gußeisernen Muffen wird meist geflochtener Packstrick, der mit Asphalt oder Teer getränkt ist, verwendet, gewöhnlich aber nur als Unterlage für geschmolzenes Blei. Asbest vertritt häufig die Hanfschnur. Gummi wird als Massivring oder Hohlring verwendet, in letzterem Fall meist mit Flüssigkeit unter Druck gefüllt (OESTEN, *D. R. P.* 29727). Das geschmolzene Blei wird nach BÜHNE, *D. R. P.* 164 369, durch Bleifasern ersetzt, vor denen es den Nachteil haben soll, daß es sich in kaltem Zustande zusammenzieht und von den Wandungen trennt. Die Verpackung mit Asbest, Hanf und Blei ist für Wasser- und Gasleitungen gebräuchlich. Für Steinzeugrohre, wie sie in der chemischen Industrie für saure Flüssigkeiten und Gase oft verwendet werden, ist Asbest in Form von Pulver, Faser, Schnur, gemischt mit Asphalt, gebräuchlich, der in angewärmtem Zustande in die Fuge eingepreßt wird. Aber auch Kitte aus Lehm und Teer werden benutzt oder mit Wasser oder schwacher Wasserglaslösung angerührte Pulver, wie Schwerspat, Gips, Lehm. Es soll hier auch auf die Dichtungsmaterialien der Flansche verwiesen werden.

3. Flüssigkeitsverschlüsse für Rohrverbindungen können als zylindrische Dichtungen aufgefaßt werden, deren Ringraum mit Flüssigkeit angefüllt ist. Die seitliche Begrenzung wird durch Innen- und Außenwandungen bewirkt, über die

oft das obere Rohr hinüberragt, namentlich wenn Flüssigkeit aus der Rohrleitung mit dem Flüssigkeitsverschluß nicht zusammentreffen soll, z. B. beim Zuführen von Flüssigkeiten in Gasräume oder bei der Abführung von Kondensaten aus Gasleitungen. Die äußere Umgrenzung der Flüssigkeitsverhältnisse richtet sich nach den örtlichen Verhältnissen.

So kann jedes Rohr seinen eigenen ringförmigen Verschluß haben, es können aber auch mehrere Rohre einen gemeinsamen Verschluß erhalten, z. B. einen Kasten, durch dessen Boden die Rohre als Stutzen hindurchragen. Der Anschluß der einzelnen Verschlüsse geschieht durch Bogenstücke, Verbindungskappen od. dgl., der Verschluß durch aufgesetzte Glocken. In gleicher Weise werden Gasometerglocken nach außen hin abgesperrt, indem ihre Wandung in einen Flüssigkeitsbehälter oder einen ringförmigen, mit Flüssigkeit gefüllten Raum eintaucht. Gase, die von Wasser leicht aufgenommen werden, wie Ammoniak, werden durch Überschichtung des Wassers mit Öl isoliert. Rohrleitungen lassen sich durch Eintauchen in Flüssigkeit ebenfalls abschließen oder, falls sie starr montiert sind, durch Einfüllung von Flüssigkeit in ein das offene Rohrende umgebendes Gefäß. Ist dieses vollständig geschlossen, aber mit einer Ableitung versehen, so läßt sich durch die Flüssigkeit die Verbindung nach Belieben unterbrechen und herstellen. Den gleichen Effekt erreicht man mit einer Scheidewand, die nur am Boden einen absperrbaren Durchgang freiläßt, oder mit einem U-förmig gebogenen Rohr, das mit Flüssigkeit gefüllt wird. Als Dichtungsmaterialien dienen alle Flüssigkeiten, wie Wasser, Öl, Quecksilber. Letzteres hat für viele Zwecke den Vorzug, daß seine Schichthöhe infolge des hohen *spez. Gew.* nur gering zu sein braucht und daß es sogar Wasserleitungen abdichten kann, falls der Druck nicht zu hoch ist. Im übrigen eignen sich die Flüssigkeitsverschlüsse nur für Gase, z. B. Leuchtgas. Für heiße Gase benutzt man oft Sandverschlüsse, die in gleicher Weise wie Flüssigkeitsverschlüsse gebaut, aber mit feinem Sand oder anderem pulverigen Material, auch schwerem Metallpulver, angefüllt sind. Sie halten gegenüber dem Feuerzug genügend dicht und werden namentlich für die Feuerregelung anstatt der Schieber verwendet, z. B. bei Generatorfeuerungen, Schmelzprozessen. Als Übergang zwischen beiden Verschlüssen mögen noch die Schlammverschlüsse genannt werden, die infolge der Zähigkeit des Schlammes höheren Drucken als die reinen Flüssigkeitsverschlüsse widerstehen können, aber weniger zuverlässig sind, da sie leicht „ausblasen", falls sie nicht nach der Niederdruckseite zu sich verengen oder der Schlamm sehr konsistent ist.

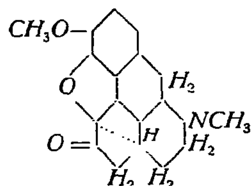
Als Flüssigkeitsverschluß kann man auch die Dichtung mittels Capillarität bezeichnen, die umso größeren Drucken widersteht, je feiner die Poren sind. Hierauf beruht die Tatsache, daß feuchte Dichtungsmaterialien besser abdichten als trockene, und daß Gase unter nicht zu hohem Druck durch feuchte, poröse Wände vollkommen abgeschlossen werden können. Selbstverständlich wird durch zähe Flüssigkeiten die Wirkung noch mehr gesteigert.

(Siehe auch Druckregulatoren, Kitte und Klebemittel, Packung). *Rabe.*

Dicköl dient als Bezeichnung 1. für eingedicktes Leinöl (s. Firnis), 2. für dickflüssige Harzöle (s. Harzindustrie) und 3. für durch Stehenlassen an der Luft verharztes Terpentinöl (Spicköl).

Dicksaft s. Zucker.

Dicodid (*Knoll*), Dihydrokodeinon, hergestellt nach *D. R. P.* 415 097 durch Oxydation von Dihydrokodein in schwefelsaurer Lösung. Base vom *Schmelzp.* 193—194°. Anwendung als Bitartrat, Phosphat und Hydrochlorid, in Wasser lösliche Präparate, schmerzstillend, hustenlindernd. Tabletten 0,005 und 0,01 *g*. Ampullen 1 cm^3 = 0,015 Hydrochlorid. *Dohrn.*



Didial (*Ciba*), Kombination von Dial mit einer Verbindung von Dial mit Äthylmorphin (*D. R. P.* 332 355 und 330 814). Anwendung als Schlafmittel. Tabletten. *Dohrn.*

Didym ist der Name für ein von MOSANDER im Cerit aufgefundenes vermeintliches Element, welches später durch AUER VON WELSBACH in 2 neue Elemente, Neodym, *Nd*, und Praseodym, *Pr*, zerlegt worden ist (s. Erden, seltene).

Dielektrizitätskonstante. Zwei Metallplatten, welche einander parallel in geringer Entfernung gegenüberstehen, stellen einen Kondensator dar, auf welchem man Elektrizität in beschränktem Maße aufspeichern kann. Die Kapazität des Kondensators hängt nicht nur von der Größe der Platten und ihrem Abstande, sondern

auch sehr wesentlich von der Art des sie trennenden Mittels, des Dielektrikums, ab. Sie ist z. B. doppelt so groß, wenn sich Petroleum zwischen den Platten befindet, als wenn sie nur durch Luft voneinander getrennt sind, d. h. es ist eine doppelt so hohe Spannung erforderlich, damit zwischen den Platten in Petroleum der Entladungsfunke übergeht, als unter sonst gleichen Umständen in Luft, und man muß im ersten Falle eine doppelt so große Elektrizitätsmenge dem Kondensator zuführen, um ihn auf eine bestimmte Spannung, z. B. 100 *V*, aufzuladen, als im zweiten Falle. Der Zahlenausdruck für diese Eigenschaft ist die Dielektrizitätskonstante. Wenn man die Dielektrizitätskonstante des Vakuums gleich Eins setzt, so ergeben sich beispielsweise folgende Werte:

Substanz	Dielektrizitätskonstante	Substanz	Dielektrizitätskonstante
Luft von 0° und 760 *mm*	1,0006	Guttapercha	4,4
Kohlendioxyd „ „	1,0010	Glas, je nach Zusammensetzung	5–8
Petroleum	2,1	Hartporzellan	5,7
Benzol	2,29	Schiefer	7
Paraffin	2,1	Glimmer	7,1–7,7
Vulkanisierter Kautschuk	2,6	Marmor	8,3

Für Flüssigkeiten bestimmt man die Dielektrizitätskonstante am bequemsten, indem man einen Nickelbecher (oder Platintiegel) mit der betreffenden Flüssigkeit beschickt, eine Scheibe aus gleichem Metall als innere Elektrode einführt und die Kapazität dieses „dielektrischen Troges" in der WHEATSTONEschen Brückenschaltung mit der bekannten Kapazität eines „Meßkondensators" vergleicht. Für elektrischleitende Flüssigkeiten, z. B. Alkohol, muß man außerdem einen entsprechenden elektrolytischen Widerstand in Nebenschluß legen.

Die Kenntnis der Dielektrizitätskonstanten ist für die physikalische Chemie wichtig, weil die dissoziierende Kraft eines Lösungsmittels im allgemeinen umso größer ist, je höher seine Dielektrizitätskonstante. Für einige Lösungsmittel sind die betreffenden Zahlen:

Substanz	Temperatur	Dielektrizitätskonstante	Substanz	Temperatur	Dielektrizitätskonstante
Benzol	18°	2,3	Äthylalkohol	20°	25,8
Chloroform	18°	5,2	Methylalkohol	20°	31,2
Essigsäure	18°	9,7	Nitrobenzol	18°	36,5
Flüssiges Schwefeldioxyd	20°	14,0	Ameisensäure	16°	58,5
Aceton	20°	21,5	Wasser	18°	81,1

Literatur: NERNST, *Ztschr. physikal. Chem.* 14, 622 [1894]. – DRUDE, ebendort 23, 267 [1897]. Zusammenfassende Darstellungen findet man z. B. bei EUCKEN in STÄHLERs Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie, Bd. III, 2, und bei ARNDT, Physikalisch-chemische Technik, Kap. 24.
K. Arndt.

Diffusion. Wenn in einer Lösung Konzentrationsunterschiede herrschen, so strebt die Diffusion, sie auszugleichen. Die Geschwindigkeit, mit welcher der gelöste Stoff von Orten höherer nach Orten tieferer Konzentration wandert, ist seinem Konzentrationsgefälle, d. h. der auf die Längeneinheit bezogenen Abnahme der Konzentration, proportional (Gesetz von FICK). In Flüssigkeiten ist, zumal bei Zimmertemperatur, die Diffusion sehr langsam. Überschichtet man z. B. eine Salzlösung mit Wasser und läßt ruhig stehen, so dauert es viele Stunden, bis das Salz auch nur eine kleine Strecke emporgewandert ist. Für Elektrolyte läßt sich der Diffusionskoeffizient aus den Wanderungsgeschwindigkeiten des Kations und des Anions berechnen.

In festen Stoffen ist die Diffusion äußerst langsam, gewinnt aber bei hoher Temperatur manchmal große Bedeutung; z. B. wandert bei der Zementation Kohlenstoff in das glühende Eisen hinein.

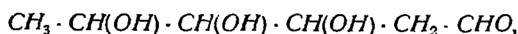
In Gasen geht die Diffusion rasch; z. B. verbreitet sich bekanntlich ein flüchtiger Riechstoff rasch in einem großen Raume. Auch durch feste Wände, die keine Poren haben, können Gase diffundieren, indem das Gas gelöst und auf der Außenseite abgegeben wird. Das bekannteste Beispiel hierfür ist die Diffusion von Wasserstoff durch Palladiumblech. Auch erhitztes Eisen läßt Wasserstoff erheblich durch, zumal wenn er unter hohem Druck steht wie beim HABER-BOSCH-Verfahren (s. Bd. **I**, 373). Über die Diffusionsvorgänge unter Verwendung einer Trennungswand (Membran) an der Trennungsfläche der beiden Flüssigkeiten s. Dialyse, Bd. **III**, 644, und Osmose. Über die Herstellung von absolutem Alkohol durch Atmolyse s. Bd. **I**, 732.

Durch eine Kautschukmembran von 0,01 *mm* Dicke diffundieren bei 15° pro Tag und 1 cm^2 11,2 cm^3 H, gegenüber 28,0 cm^3 CO_2, 2,0 cm^3 Luft, 1,38 cm^3 N (DEWAR, *Journ. Chem. Soc. London* **114**, II 186 [1918]).

Die Vorrichtungen, die zum Auslaugen von Zucker aus Rüben, Farbstoffen aus Farbhölzern u. s. w. dienen, werden oft fälschlich als Diffusionsapparate, Diffuseure, bezeichnet; sie sind unter Extraktion abgehandelt. *K. Arndt.*

Digitalisglucoside. Bisher wurden drei chemisch einheitliche Glucoside mit typischer Herzwirkung aus Digitalis purpurea isoliert: Aus den Blättern Digitoxin und Gitoxin, aus den Samen Digitalinum verum. Außerdem konnten Digitonin und Gitonin, zwei saponinartige Glucoside, rein dargestellt werden.

Digitoxin, $C_{41}H_{64}O_{13}$, ist zu 0,25% in frisch geernteten Blättern enthalten. Es ist ein weißes, geruchloses, bitter schmeckendes Krystallpulver, bestehend aus sehr gut ausgebildeten Tafeln vom *Schmelzp.* 254°. Es ist praktisch unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, löslich in Chloroform, Alkohol und Aceton. Löst man etwa 1 *mg* Digitoxin in 5 cm^3 Eisessig, fügt einen Tropfen $FeCl_3$ (1:20) hinzu und unterschichtet die Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen *konz.* Schwefelsäure, so färbt sich die oberste Schicht der Schwefelsäure braun, während sich darüber ein breites, intensiv blaugrünes Band bildet, dessen Färbung bald in ein beständiges Indigoblau übergeht (KELLERs Reaktion). KILIANI (*Arch. Pharmaz.* **251**, 257 [1913]) verwendet für seine Farbreaktion *konz.* Schwefelsäure, der auf 100 cm^3 etwa 1 cm^3 5%ige Ferrisulfatlösung zugesetzt ist, und löst das Glucosid in einer Mischung von 1 cm^3 dieser Eisenlösung in 100 cm^3 Eisessig. Die Farberscheinung und besonders das blaugrüne Band kommen dann besser zur Geltung. Beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge wird der Lactonring im Digitoxin aufgespalten, und es entsteht die physiologisch unwirksame Digitoxinsäure, $C_{41}H_{66}O_{14}$. Bei der Spaltung mit Säuren, die nach folgender Gleichung vor sich geht: $C_{41}H_{64}O_{13} + 3\,H_2O = C_{23}H_{34}O_4 + 3\,C_6H_{12}O_4$, entsteht einerseits Digitoxose,



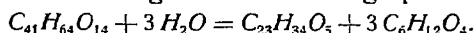
$$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CHO,$$

welche der Träger der KELLERschen Reaktion ist, andererseits Digitoxigenin (*Schmelzp.* 250°). Digitoxigenin enthält eine Doppelbindung, zwei sekundäre Alkoholgruppen und einen Lactonring im Molekül; durch Wasserabspaltung und Reduktion kann es in ein gesättigtes Lacton der Formel $C_{23}H_{36}O_2$ übergeführt werden, das isomer ist mit den auf ähnliche Weise aus Gitoxigenin und Digitaligenin gewonnenen Lactonen (KILIANI, *Arch. Pharmaz.* **251**, 573 [1913]; WINDAUS, *B.* **58**, 2503 [1925]; **61**, 2436 [1928]).

Zur Darstellung des Glucosides extrahiert man getrocknete und gepulverte Digitalisblätter mit kaltem Wasser, preßt sie ab und zieht sie mit 50–60%igem Alkohol aus. Die alkoholischen Lösungen werden mit Bleiessig gereinigt und mit Schwefelwasserstoff entbleit. Die hellgelben Lösungen werden mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand wird in Chloroform gelöst und wiederholt mit Petroläther gefällt. Dann wird abermals mit Alkohol aufgenommen, wieder mit Bleiessig

und Ammoniak gefällt und mit Chloroform ausgeschüttelt, abgedampft und der Rückstand aus 40%igem Alkohol umkrystallisiert. Durch weiteres Fällen aus Chloroform mit Äther und Umkrystallisieren aus Alkohol wird das Digitoxin rein erhalten. Das Digitoxin des Handels ist etwa 80—90%ig (KILIANI, *Arch. Pharmaz.* **251**, 568 [1913]; CLOETTA, A. exp. Path. u. Pharm. **88**, 113 [1920]).

Gitoxin, $C_{41}H_{64}O_{14}$, ist in den Blättern enthalten. Es bildet ein weißes, geruchloses, bitter schmeckendes Pulver kleiner prismatischer Krystalle von isometrischem Habitus. Der *Schmelzp.* ist wenig charakteristisch, da er mit dem Zersetzungspunkt zusammenfällt und je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 270° und 290° gefunden werden kann. Gitoxin ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln außer in Pyridin. Die Prüfung der optischen Aktivität in diesem Lösungsmittel ergibt ein vollkommen negatives Resultat. Bei der KELLERschen Reaktion gibt die Substanz eine blaugrüne Zone oben und unten einen intensiv roten Ring. In eisenhaltiger Schwefelsäure (KILIANIS Reagens) löst sie sich mit braunvioletter Farbe. Beim Kochen mit 0,5%iger alkoholischer Salzsäure wird das Glucosid nach folgendem Schema gespalten:

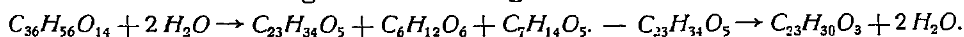


$$C_{41}H_{64}O_{14} + 3\,H_2O = C_{23}H_{34}O_5 + 3\,C_6H_{12}O_4.$$

Im Gitoxin sind mit einem *Mol.* Gitoxigenin 3 *Mol.* Digitoxose verbunden. Das Gitoxigenin ist ein einfach ungesättigtes Trioxy-Lacton, das beim Behandeln mit *konz.* Salzsäure 2 *Mol.* Wasser verliert. Das entstehende Dianhydrogitoxigenin, $C_{23}H_{30}O_3$, ist identisch mit Digitaligenin, dem zuckerfreien Spaltprodukt aus Digitalinum verum. Die drei Doppelbindungen lassen sich hydrieren, die noch vorhandene sekundäre Alkoholgruppe zur CH_2-Gruppe reduzieren, wobei ein gesättigtes Lacton der Formel $C_{23}H_{36}O_2$ entsteht, das den Grundtypus aller Digitalisglucoside mit typischer Herzwirkung darstellt (WINDAUS, *B.* **58**, 1515 [1925]; **61**, 1847 [1928]).

Zur Darstellung werden zerschnittene Digitalisblätter zweimal mit der dreifachen Menge kalten Wassers extrahiert. Die *konz.* Auszüge werden in der üblichen Weise mit neutralem Bleiacetat gefällt, abkoliert und der Überschuß von Blei mit Natriumphosphat entfernt. Nun wird mit Chloroform ausgeschüttelt, wobei alle wasserlöslichen Aktivglucoside in das Chloroform übergehen. Aus den getrockneten Chloroformauszügen fällt mit Petroläther ein weißer mikrokrystalliner Niederschlag aus. Dieser wird wiederholt mit Essigester behandelt, wobei immer ein Teil ungelöst bleibt, der nacheinander oft aus Alkohol und Pyridin, dann aus Alkohol und Chloroform umkrystallisiert wird, bis sich die Substanz unter dem Mikroskop als einheitlich erweist (KRAFT, *Arch. Pharmaz.* **250**, 118 [1912]; WINDAUS, *B.* **58**, 1515 [1925]; CLOETTA, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. **112**, 263 [1926]).

Digitalinum verum, $C_{36}H_{56}O_{14}$, kommt nur in den Samen vor. Es bildet eine farblose, amorphe, aus charakteristischen Körnern bestehende Masse, die bei 229° schmilzt. Das Glucosid schmeckt schwach bitter und ist schwer löslich in Wasser, reichlich in absolutem Alkohol, sehr wenig in Chloroform und Äther. *Konz.* Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe. Zusatz von etwas Eisenchlorid oder Bromwasser erzeugt eine intensive Blaurotfärbung. Die Spaltung mit alkoholischer Salzsäure verläuft nach folgender Gleichung:



$$C_{36}H_{56}O_{14} + 2\,H_2O \rightarrow C_{23}H_{34}O_5 + C_6H_{12}O_6 + C_7H_{14}O_5. \quad - \quad C_{23}H_{34}O_5 \rightarrow C_{23}H_{30}O_3 + 2\,H_2O.$$

Die dabei auftretenden Zucker sind Glucose und Digitalose



$$CH_3 \cdot CH(OH) . CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CHO.$$

Das primäre Genin, $C_{23}H_{34}O_5$, spaltet unter der Wirkung der Salzsäure sofort 2 *Mol.* Wasser ab, so daß nur das sekundäre Produkt $C_{23}H_{30}O_3$ gefaßt werden kann. Dieses ist identisch mit Dianhydrogitoxigenin (KILIANI, *Arch. Pharmaz.* **230**, 250 [1892]; **252**, 26 [1914]; *Ber. Dtsch. pharmaz. Ges.* **38**, 3621 [1905]; WINDAUS, *B.* **56**, 2001 [1923]; **57**, 1386 [1924]; **61**, 1847 [1928]).

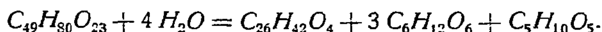
Zur Darstellung stellt man aus Digitalissamen einen alkoholischen Extrakt dar, den man mit Bleiacetat reinigt. Überschüssiges Metall wird durch Natriumphosphat beseitigt. Aus der Lösung fällt man mit Gerbsäure die Tannate der Glucoside aus und zerlegt sie nach dem Waschen mit Blei- oder Zinkoxyd. So erhält man ein Glucosidgemisch, das nach weiterer Reinigung als Digitalin. pur. pulv. germ. in den Handel kommt. Aus diesem Präparat werden die Saponine mit Amylalkohol gefällt und der Rückstand wiederholt mit Äther und Chloroform extrahiert. Dann wird aus Methylalkohol umkrystallisiert, bis das Digitalinum verum rein erscheint (Kiliani, *Arch. Pharmaz.* **230**, 250; Windaus, *B.* **56**, 2005; **57**, 1387).

Digitonin, $C_{55}H_{90}O_{29}$, aus den Samen bildet lange weiße Nadeln, die bei 235⁰ unscharf schmelzen. Die Verbindung ist linksdrehend $[\alpha]_D^{20} = -54{,}3^0$, löslich in Wasser und Alkohol, kaum in Chloroform, nicht in Äther, Benzol und Petroläther. Die wässerige Lösung schäumt stark beim Schütteln. Das Glucosid liefert weder mit Kilianis noch mit Kellers Reagens eine Färbung. Digitonin besitzt keine Herzwirkung. Die Spaltung mit Säuren geht nach folgender Gleichung vor sich: $C_{55}H_{90}O_{29} + 5\,H_2O \rightarrow C_{26}H_{42}O_5 + 4\,C_6H_{12}O_6 + C_5H_{10}O_9$. Die dabei auftretenden Zucker sind Galaktose und eine Pentose. Digitogenin ist ein 3wertiger Alkohol mit vier hydrierten Ringen und zwei oxydartig gebundenen Sauerstoffatomen im Molekül. (Kiliani, *B.* **51**, 1613 [1918]; Windaus, *Ztschr. physiol. Chem.* **121**, 62).

Digitonin bildet mit Sterinen, besonders Cholesterin, schwerlösliche Additionsverbindungen, die einerseits zur Reindarstellung des Glucosides, andererseits zur quantitativen Bestimmung der Sterine benutzt werden können (Windaus, *B.* **42**, 244 [1909]; Th. Panzer, *Ztschr. physiol. Chem.* **78**, 414 [1912]; C. Reichard, *Pharmaz. Zentralhalle* **54**, 217 [1913]; J. Markusson, *Chem.-Ztg.* **37**, 1001 [1913]; P. Berg, *Chem.-Ztg.* **38**, 978 [1914]).

Das Digitonin des Handels enthält 70–80% Digitonin, 10–20% Gitonin, 5–15% andere Saponine. Über die Darstellung s. Gitonin.

Gitonin, $C_{49}H_{80}O_{23}$, kommt ebenfalls in den Samen der Pflanze vor und ähnelt dem Digitonin in vielen Eigenschaften so sehr, daß es lange Zeit übersehen worden ist. Es ist amorph, schmilzt bei 272⁰ unter Zersetzung und ist schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aceton und Äther. Beim Erhitzen von wenig Substanz mit *konz.* Salzsäure tritt zuerst rosarote Färbung auf; nach kurzem Kochen wird die Flüssigkeit weinrot-ähnlich gefärbt und gibt beim Schütteln einen grüngelben Schaum. Gitonin ist linksdrehend $[\alpha]_D^{20} = -50{,}69^0$. Die Spaltung mit Säuren verläuft nach folgendem Schema:



$$C_{49}H_{80}O_{23} + 4\,H_2O = C_{26}H_{42}O_4 + 3\,C_6H_{12}O_6 + C_5H_{10}O_5.$$

Die Zucker sind Galaktose und eine Pentose. Das Gitogenin ist ein 2wertiger Alkohol, der dem Digitogenin sehr ähnlich ist. Gitogenin kommt in erheblicher Menge in den Blättern der Pflanze vor.

Gitonin gibt mit Sterinen schwerlösliche Molekülverbindungen (Windaus, *B.* **46**, 2628 [1913]).

Zur Darstellung von Digitonin und Gitonin wird Digitalinum germanicum (s. Digitalinum verum) in verdünntem Alkohol gelöst und mit Amylalkohol versetzt, wodurch die Amylate der beiden Saponine in krystalliner Form ausfallen. Durch Umkrystallisieren aus 85%igem Alkohol, in dem die beiden Saponine sehr verschieden löslich sind, gelingt es, sie zu trennen und dann weiter zu reinigen (Kiliani, *B.* **49**, 701 [1916]; **51**, 613 [1918]; Windaus, *B.* **46**, 2628 [1913]; *Ztschr. physiol. Chem.* **121**, 62; **150**, 205). *K. Westphal.*

Digitalispräparate. Wie bei vielen anderen Drogen war man auch bei den Folia Digitalis schon frühzeitig bemüht, an Stelle der schwankend zusammengesetzten Droge reine, womöglich krystallisierte und genau dosierbare Wirkstoffe zu verwenden. Diese Bemühungen, beginnend mit dem Digitalin crystallisée Nati-

VELLE, haben bis heute trotz zahlreicher Arbeiten von KILIANI, SCHMIEDEBERG, KRAFT, CLOETTA u. a. noch keinen vollen Erfolg gehabt, insofern, als sich alle bisher dargestellten Stoffe bei näherer Untersuchung als mehr oder weniger unreine Gemische herzwirksamer Körper erwiesen haben. Durch die genannten Untersuchungen wurde jedoch wenigstens festgestellt, daß in den wirksamen Digitalisauszügen, neben unwirksamen oder schädlichen Ballaststoffen (Saponine [Digitonin], Gerbstoffe, Pflanzensäuren) mindestens drei herzwirksame Körper von glucosidischer Struktur enthalten sind: Digitoxin (unlöslich in Wasser, leicht in Chloroform und Alkohol, schwer löslich in Äther, krystallisiert), Digitalein (leicht löslich in Wasser, amorph) und Gitalin (leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, amorph). In neuester Zeit wurde durch zahlreiche Untersuchungen von WINDAUS die Konstitution der zuckerfreien Spaltprodukte (Genine) der Digitalissubstanzen weitgehend geklärt, ihre Verwandtschaft mit dem Cholesterin und den Gallensäuren aufgedeckt und Wege angedeutet, ein herzwirksames Glucosid in ein anderes überzuführen. Durch diese Untersuchungen scheint die Grundlage für spätere synthetische Digitalispräparate gegeben.

Die bisherige Erfolglosigkeit der Bemühungen, die inkonstant zusammengesetzte Droge durch wägbare und genau dosierbare reine Wirkstoffe zu ersetzen, ließ andere Wege aufsuchen, um wenigstens zu in ihrer therapeutischen Valenz konstanten Zubereitungen zu gelangen. Man suchte mit biologischen Methoden, ähnlich wie bei anderen unbekannten oder unwägbaren Wirksubstanzen (Mutterkorn, Hypophyseninkret und anderen Hormonen) den Wirkungswert der Präparate festzulegen. Hierzu dient, besonders in Deutschland, die Auswertung am Frosch mit der zeitlosen Methode nach HOUGHTON-STRAUB (Bestimmung der Dosis minima letalis an gleich großen 20—30 *g* schweren Fröschen bei subcutaner Injektion, wobei als Froschdosis [FD] jene Menge bezeichnet wird, die 1 *g* Frosch unter typischem, systolischem Herzstillstand tötet; nach WIECHOWSKI ist dabei, um die jahreszeitlichen Empfindlichkeitsschwankungen des Tiermaterials auszuschalten, die gleichzeitige Auswertung eines bekannten Standpräparates notwendig). Andere Methoden am Frosch mit begrenzter Einwirkungszeit (FOKE 10′ am gefensterten Frosch, GOTTLIEB 30′, LYONS und FAMULENER 1^h) geben mit Ausnahme der letzten weniger genaue Werte und verwenden zum Teil andere Definitionen der Froschdosis.

In England wird die Auswertung der Digitalissubstanzen an der Katze bevorzugt (HATSCHER und BRODY) und jene Menge als Einheit bezeichnet, welche bei langsamer, intravenöser Infusion in sehr verdünnter Lösung (1:100 000) 1 *kg* Katze in etwa 90′ unter Herzstillstand tötet.

Damit kam man zu einer vorläufigen Lösung der Digitalisfrage, vorläufig deshalb, weil in den Digitaliszubereitungen nicht nur eine herzwirksame Substanz enthalten ist und die Relation der im Tierversuch ermittelten Wirksamkeit zur therapeutischen Valenz bei den einzelnen Glucosiden verschieden sein kann; hierüber fehlen noch Feststellungen. Jedenfalls ist jedoch die durchschnittliche therapeutische Tagesdosis von Digitalis etwa 200—300 HOUGHTONsche FD, von Strophanthus jedoch 800—1500. Ähnliche Verhältnisse könnten auch bei den einzelnen Digitalisglucosiden vorliegen, so daß unter Umständen Digitaliszubereitungen gleicher Froschwirksamkeit verschiedenen therapeutischen Wert besitzen, unbeachtet der noch nicht genügend studierten gegenseitigen Beeinflussung der einzelnen Stoffe in den ja gewissermaßen Kombinationspräparate darstellenden Zubereitungen. Jedenfalls fehlt es nicht an Stimmen, die die oft überlegene Wirkung der einfachen Digitalistinktur gegenüber gereinigteren Zubereitungen auf das gerade in der Droge vorliegende therapeutische optimale Mischungsverhältnis der Glucoside zurückführen.

Von den Digitalispräparaten des Handels sind alle jene, welche angeblich ein reines Glucosid enthalten, selbst die krystallisiert vorliegenden, immer noch

mehr oder weniger unreine Gemische. Eine wirkliche Reindarstellung müßte auch heute noch zu einer wesentlichen Verbesserung der Digitalistherapie führen. Bis zu der vielleicht nicht mehr fernen synthetischen Gewinnung reiner Glucoside gebührt den physiologisch eingestellten mehr oder minder „gereinigten" Zubereitungen, sofern sie haltbar sind, der Vorzug. Als Fortschritt sind einige, in letzter Zeit erschienene Präparate für rectale Anwendung zu verzeichnen, welche einerseits die Resorptionsschwierigkeiten, die bei peroraler Verabreichung gerade bei Herzkranken (Stauungsmagen) häufig bestehen, ausschalten, andererseits, da die Resorption durch die Hämorrhoidalvenen erfolgt, unter Umgehung der Leber die wirksamen Substanzen direkt und rascher dem Herzen zuführen.

Die gebräuchlichsten Handelspräparate sind:

Corvult. Digitalis DR. WINCKEL (KREWEL & CO., Köln), fermentfreies Präparat aus Fol. Digitalis titr. Pulver und Tabletten.

Digalen (HOFFMANN-LA ROCHE & CO., Basel). Nach CLOETTA hergestellte sterile, klare Lösung, angeblich 0,3 *mg* „Digitoxin in wasserlöslicher Form" enthaltend. War das erste erfolgreiche Digitalispräparat des Handels. Heute noch viel verwendet. Auch in Körnchenform, 30 Körnchen = 1 *cm*³ Digalen, erhältlich.

Digifolin (*Ciba*). Von Ballaststoffen befreites Präparat der Folia Digitalis. Wirkungswerte: 1 Tablette = 1 *cm*³ Digifolin liquidum = 1 *cm*³ Ampulleninhalt = 0,1 *g* Folium Digitalis titratum.

Diginorgin (CHEM. FABRIK NORGINE, Aussig). Durch Aussalzung gewonnenes, von Ballaststoffen befreites Präparat der Gesamtglucoside (WIECHOWSKI) in wasserlöslicher Form. 1 *cm*³ = 200 FD nach HOUGHTON-STRAUB. Dragees zu 50 FD.

Diginorm (DR. DEGEN & KUTH, Düren). Ein Präparat der Gesamtglucoside in Tropfen, Tabletten und Ampullen.

Digipan (TEMMLER-WERKE, Berlin-Johannisthal). Auf kaltem Wege gewonnenes gereinigtes Präparat der Gesamtglucoside. Lösung 1 *cm*³ = 0,15 *g*. Tablette = 0,075 *g* Fol. Digit. titr.

Digipuratum (*Knoll*). Gereinigtes, die Glucoside in Tannoidform enthaltendes, auf einen bestimmten Wirkungsgrad eingestelltes, von Ballaststoffen befreites Digitalispräparat. Tabletten 0,1 *g* Fol. Digit. titr. Ampullen 1 *cm*³ = 0,1 *g* Digipurat.

Digitalisdialysat „Golaz". Durch Dialyse gewonnenes Digitalispräparat in Tropfen und Ampullen.

Digitalisdispert (KRAUSE MEDICO, G. M. B. H., München). Nach dem KRAUSE-Verfahren (Vernebelung im warmen Luftstrom) getrocknetes Kaltmacerat. Tablette zu 150 FD, Zäpfchen zu 300 FD.

Digitalis-Exclud-Zäpfchen (DR. REISS RHEUMASAN- UND LENICET-FABRIK, Berlin NW). Zäpfchen, enthaltend die nach besonderem Verfahren gereinigten Glucoside von 0,075 *g* Fol. Digit.

Digitalysatum Bürger (ISAT-FABRIK G. M. B. H., Wernigerode) (Kardysat). Physiol. titriertes Dialysat aus frischen Digitalisblättern, flüssig. 1 *g* = 0,12 *g* Fol. Digit. titr. Auch in Ampullen zu 2 *cm*³.

Digitotal (*Heyden*). Präparat der Gesamtglucoside. Lösung in Glycerin und verdünntem Alkohol. 1 *cm*³ = 0,15 *g* Fol. Digit. titr. Pulver (mit Milchzucker) 0,3 *g*. Ampullen 1 *cm*³ = 0,15 *g* Fol. Digit. titr. Tabletten zu 0,15 *g*.

Digotin (GEHE & CO., Dresden N). Angeblich reines, wasserlöslich gemachtes Digitoxin enthaltend. Lösung, Tabletten und Ampullen.

Fol. Digit. titr. (CAESAR & LORENZ, Halle, APOTHEKER SCHOLLMEYER, Marburg, BRUNNENGRÄBER, Rostock, u. a.). Getrocknete, unter Schutz vor Licht und Feuchtigkeit aufbewahrte Digitalisblätterpulver, durch geeignete Mischung aus biologisch geprüften Pulvern auf einen bestimmten Wirkungswert eingestellt. 1 *g* = 2000 FD nach HOUGTHON.

Gitapurin (*Riedel*). Die wirksamen Digitalisglucoside (außer dem Digitoxin) enthaltende Zubereitung. Tabletten und Ampullen, entsprechend 0,1 *g* Fol. Digit. titr.

Liquitalis (GEHE & CO., Dresden N). Von Ballaststoffen befreites Präparat der Gesamtglucoside, physiologisch ausgewertet. Lösung und Ampullen 1 *cm*³ = 0,15 *g* Fol. Digit. titr.

Pandigal (P. BEIERSDORF & CO., Hamburg). Von Ballaststoffen freies Präparat der Gesamtglucoside aus Fol. Digitalis. 1 *g* enthält 275 000 FD. Tabletten enthaltend, $^1/_2$ *mg* Glucoside und Lösung 1 *cm*³ = 1 *mg* Glucoside.

Verodigen (*Boehringer*). Gitalinanteil. Weißes amorphes Pulver. In Tabletten zu 0,8 *mg* = 100 FD nach STRAUB.

Kombinationspräparate sind unter anderen:

Digimorval (MÜNCH. PHARM. FABRIK, München). Tabletten zu 1 *g*, enthaltend 0,005 *g* Morphin. hydrochlor. Fol. Digit. titr. 0,05 *g*.

Digistrophan (GOEDECKE & Co., A.-G., Berlin-Charlottenburg). Ein Gemisch der Fluidextrakte aus Fol. Digitalis und Semen Stroph. Tabletten enthalten 0,1 *g* Fol. Digit. und 0,05 *g* Strophanthus.

Auch das ***Disotrin*** (FAUTH & Co., Mannheim) enthält wahrscheinlich Digitoxin und Strophanthin. *Dohrn.*

Dijodyl (*Riedel*), Ricinstearolsäuredijodid,



hergestellt nach *D. R. P.* 296 495 durch Jodierung von Ricinstearolsäure bei Gegenwart von verdünnter Essigsäure. Farblose, geschmacklose Nadeln, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Sodalösung. *Schmelzp.* 71–72°, Jodgehalt 46%. Anwendung als Ersatz für Jodalkalien. Tabletten und Kapseln zu 0,3 *g*, auch Kügelchen mit 0,003 *g* Jod zur Kropfprophylaxe. *Dohrn.*

Dilatometer. Um kleine Volumenänderungen, wie sie z. B. bei der Verwandlung von rhombischem in monoklinen Schwefel eintreten, messend zu verfolgen, benutzt man eine thermometerartige Einrichtung, das Dilatometer.

Es besteht aus einem kleinen Gefäß, in welches die betreffende Substanz gebracht wird, und einer langen Capillare, hinter welcher eine Millimeterteilung befestigt ist. Den freien Raum füllt man mit einer indifferenten Flüssigkeit, nachdem man durch Auspumpen alle Luft aus dem Dilatometer entfernt hat. REICHER brachte bei seinen Untersuchungen über die Umwandlungstemperatur des Schwefels in das Dilatometergefäß eine genügende Menge rhombischen Schwefels, wandelte durch passendes Erhitzen etwa die Hälfte davon in die monokline Form um und beobachtete dann bei verschiedenen Temperaturen, die in der Nähe der vermuteten Umwandlungstemperatur lagen, die Bewegung der Ölsäule in der Capillare. Je nachdem die Säule bei konstant gehaltener Temperatur sank oder stieg, ging die monokline Form in die dichtere rhombische oder umgekehrt über. Bei der Umwandlungstemperatur bleibt die Flüssigkeitssäule ruhig stehen.

Auf die gleiche Weise kann man auch sehr kleine Volumenänderungen in gasförmigen Systemen verfolgen. Man biegt für diesen Zweck die Meßcapillare waagrecht um und bringt in sie einen Quecksilbertropfen als Zeiger, aus dessen Verschiebung sich die Volumenänderung ergibt, sobald man das Volumen des Gefäßes und den Querschnitt der Capillare kennt. Derart haben unter anderen NERNST und seine Schüler Dampfdichten von Metallen und den Dissoziationsgrad der Kohlensäure bei 2000° gemessen. Das Gefäß bestand in diesem Falle aus einer wenige Kubikzentimeter fassenden Iridiumbirne, welche in einem elektrischen Iridiumrohrofen erhitzt wurde. An ihren langen engen Stiel waren außerhalb des Ofens eine Fallvorrichtung (ähnlich wie beim Dampfdichtebestimmungsapparat von VIKTOR MEYER) und seitlich die kalibrierte Meßcapillare angesetzt. Bei der von NERNST benutzten Capillare entsprach eine Strecke von 1 *cm* dem Volumen von 0,034 cm^3; die aus 0,5 *mg* Kalkspat entwickelte kleine Menge Kohlensäure verschob den Quecksilbertropfen um mehr als 6 *cm*.

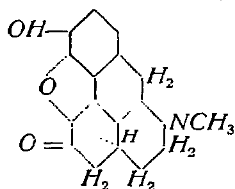
Ein besonders empfindliches Dilatometer hat A. DAVIDTS (*Ztschr. physikal. Chem.* **79**, 303 [1912]) benutzt, um die Wärmeausdehnung von Salzlösungen genau zu messen. Er benutzte ein Gefäß von 150 cm^3 Inhalt; einem Teilstrich an der Capillare entsprach eine Volumenänderung von 1 Millionstel des Gefäßinhalts. Durch einen empfindlichen Thermostaten wurde die Temperatur auf 0,01° konstant gehalten.

Mit Hilfe eines empfindlichen Differentialdilatometers von HERAEUS lassen sich Umwandlungen in Metallstäben durch Unstetigkeiten der Wärmeausdehnung festlegen.

Zu den Dilatometern gehört auch das BUNSENsche Eiscalorimeter, bei welchem die durch das Schmelzen von Eis bewirkte Volumenänderung dazu benutzt wird, die Menge des geschmolzenen Eises und damit auch die dem Calorimeter zugeführte Wärmemenge zu berechnen.

Literatur: ARNDT, Handbuch der physikalisch-chemischen Technik, 2. Aufl., S. 213–217. *K. Arndt.*

Dilaudid (*Knoll*), Dihydromorphinon, hergestellt nach *D. R. P.* 365 683 aus Morphin durch Verwendung von verhältnismäßig großen Katalysatorenmengen zur Hydrierung. Weißes, wasserlösliches Pulver. Als Morphinersatz, aber von stärkerer Wirkung, besonders als hustenmilderndes Mittel. Anwendung oral, subcutan und rectal, 2 *mg* bis 2,5 *mg*, auch mit Scopolamin (0,3 *mg*) in Ampullen. *Dohrn.*



Dimethylamin s. Alkylamine (Bd. I, 234).

Dimethylaminophenyldimethylpyrazolon s. Pyramidon.

Dimethylanilin s. Anilin (Bd. I, 473).

Dimethylbenzole s. Xylole.

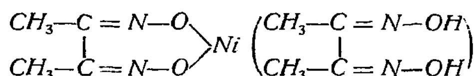
Dimethyldioxim, Dimethylglyoxim, bildet glänzende, spießige Krystalle vom *Schmelzp.* 234,5° (240°), leicht löslich in Alkohol und Äther. Bei 20° lösen sich 0,62 *g*, bei 100° 5,66 *g* in 1 *l* Wasser. Seine Diacetylverbindung schmilzt bei 111°. Die von C. SCHRAMM (*B.* **16**, 180 [1883]) entdeckte Verbindung entsteht durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Isonitrosomethyläthylketon. Letzteres wird entweder aus Methylacetessigester oder aus Methyläthylketon direkt erhalten und braucht nicht isoliert zu werden. Die beiden Darstellungsverfahren sind ungefähr gleichwertig. Das erste erfordert weit weniger Arbeit als das zweite, dürfte sich aber etwas teurer stellen.

$$\begin{array}{l} CH_3-C=N-OH \\ \quad | \\ CH_3-C=N-OH \end{array}$$

1. Zu einer kalten Auflösung von 60 *g* Ätznatron in 1500 cm^3 Wasser gibt man 100 *g* Methylacetessigester und schüttelt einige Male kräftig um. Am nächsten Tage versetzt man mit 50 *g* Natriumnitrit und etwas Methylorange, das deutliche Gelbfärbung hervorrufen muß. Zu der eisgekühlten Flüssigkeit läßt man darauf unter Rühren 30%ige Schwefelsäure zutropfen, bis die Farbe in Rosarot umgeschlagen ist. Nach 2—3^h gibt man eine Lösung von 50 *g* technischem Hydroxylaminchlorhydrat hinzu und trägt feste Krystallsoda bis zur alkalischen Reaktion ein. Der krystallinische Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 50—60% des angewendeten Esters (L. TSCHUGAJEW. *B.* **38**, 2522 [1905]; G. COHN, *Pharmaz. Zentralhalle* **1913**, 168; W. REKSCHINSKY, *Chem. Ztrlbl.* **1927**, II, 41).

2. Zu einer frisch hergestellten Lösung von 850 cm^3 Methyläthylketon und 30 cm^3 Salzsäure (*D* 1,19) läßt man innerhalb $1^1/_2{}^h$ 1000 cm^3 reines Amylnitrit zulaufen, indem man eine Temperatur von 40—50° innehält. Dann gibt man 800 *g* Eis und eine Auflösung von 378 *g* Natron in 800 cm^3 Wasser hinzu, schüttelt etwa $^1/_2{}^h$, trennt die alkalische Lösung des Isonitrosomethyläthylketons von dem obenauf schwimmenden Amylalkohol und äthert sie einige Male aus. Darauf fügt man ihr die erforderliche Menge Hydroxylaminchlorhydrat hinzu, erwärmt 1^h auf dem Wasserbade und fällt durch Zusatz von Essigsäure das Dimethyldioxim aus. Die Ausbeute beträgt 650—700 *g* (A. GANDARIN, *Journ. prakt. Chem.* [2] **77**, 414 [1908]; A. BILTZ, *Ztschr. analyt. Chem.* **48**, 164 [1909]; vgl. R. ADAMS und O. KAMM, *Journ. Amer. chem. Soc.* **40**, 1281 [1918]; W. L. SEMON und V. R. DAMERELL, ebenda **47**, 2033 [1925]).

Dimethyldioxim ist nach P. SLAWIK (*Chem.-Ztg.* **36**, 54 [1912]) das empfindlichste Reagens auf Eisenoxydulsalze. Versetzt man eine Spur derselben mit etwas Weinsäure und alkoholischer Dimethyldioximlösung und übersättigt dann mit Ammoniak, so entsteht eine intensive, unbeständige Rotfärbung. Sie gestattet den Nachweis von 0,000 000 006 *g* Eisen in 1 cm^3 Lösung (L. TSCHUGAJEW und B. ORELKIN, *Ztschr. anorgan. Chem.* **89**, 401 [1914]; *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* **46**, 1874 [1915]). Größere Bedeutung hat das Oxim als Fällungsmittel für Nickel und für dessen Trennung vom Kobalt erlangt (L. TSCHUGAJEW, *B.* **38**, 2520 [1905]; *Compt. rend. Acad. Sciences* **145**, 679 [1907]; *Ztschr. anorgan. Chem.* **46**, 144 [1905]; K. KRAUT, *Ztschr. angew. Chem.* **19**, 1793 [1906]; O. BRUNCK, ebenda **20**, 834, 1844 [1907]; K. WAGENMANN, *Fer.* **12**, 126 [1915]; H. GROSSMANN und J. MANNHEIM, *Ztschr. angew. Chem.* **30**, 159 [1917]; F. FEIGL, *B.* **57**, 758 [1924]; A. P. ROLLET, *Compt. rend. Acad. Sciences* **183**, 212 [1926]). Versetzt man die neutrale Lösung eines Nickelsalzes mit alkoholischer Dimethyldioximlösung, so entsteht ein voluminöser, scharlachroter Niederschlag, bestehend aus feinen Nädelchen mit bronzefarbenem Oberflächenglanz. Die Fällung ist quantitativ, wenn man die freiwerdende Säure mit Ammoniak neutralisiert. Die Verbindung hat die Zusammensetzung



und enthält 20,31% Nickel. Sie ist nur sehr wenig in Alkohol und Essigsäure löslich. Ohne scharfen Schmelzpunkt zu zeigen, sublimiert sie bei etwa 250° unzersetzt. Durch starke Säuren wird sie zerlegt. Mit ihrer Hilfe läßt sich noch 1 Tl. Metall in 400 000 Tl. Wasser nachweisen. Die Trennung vom Kobalt gelingt glatt, da dieses unter den Versuchsbedingungen in komplexe Ammoniake übergeführt wird, welche gelöst bleiben, wenn man in genügender Verdünnung arbeitet (G. COHN, *Pharmaz. Zentralhalle* **1913**, 51). Nachweis von Wismut mit Dimethyldioxim: H. KUBINA und J. BLICHTA, *Ztschr. analyt. Chem.* **72**, 11 [1917]; Trennung des Palladiums von anderen Platinmetallen mit Dimethyldioxim: S. C. OGBURN JR., *Journ. Amer. chem. Soc.* **48**, 2507 [1926]. *G. Cohn.*

Dimethylnaphthaline, $C_{10}H_6(CH_3)_2$, kommen im Steinkohlenteer vor (A. EMMERT und FR. REINGRUBER, *A.* **211**, 365 [1882]). Ihre Trennung gelang mit Hilfe der Sulfosäuren (R. WEISSGERBER und O. KRUBER, *B.* **52**, 346 [1919]; GESELLSCHAFT FÜR TEERVERWERTUNG M. B. H., Duisburg-Meiderich, *D. R. P.* 301 079).

Nachgewiesen wurden in der bei 260—265° siedenden Fraktion des schweren Teeröls: 1,6-Dimethylnaphthalin (Öl; *Kp* 262—263°; D^{15} 1,0056; Pikrat: orangefarbene Nadeln), 2,6-Dimethylnaphthalin (Blätter aus Alkohol; *Schmelzp.* 110—111°; Kp_{762} 261—262°; riecht anisähnlich) und 2,7-Dimethylnaphthalin (Blätter aus Alkohol; *Schmelzp.* 96—97°; Kp_{758} 262°; riecht schwach aromatisch; ziemlich wenig löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Benzol; Pikrat: hellgelbe Nadeln vom *Schmelzp.* 135—136°).

1,4-Dimethylnaphthalin (Öl; Kp_{751} 262—264°; $D^{16,4}_4$ 1,0180; Pikrat: orangegelbe Nadeln vom *Schmelzp.* 141°) kommt in geringer Menge im Acetylenteer vor (R. MEYER und H. FRICKE,

B. 47, 2765 [1914]) und ist ein Abbauprodukt des Santonins (CANNIZZARO und CARNELUTTI, *Gazz. chim. Ital.* 12, 414 [1882]). Synthetisch wird es aus 1,4-Dibromnaphthalin und Methyljodid durch Behandlung mit Natrium erhalten (G. GIOVANNOZZI, *Gazz. Chim. Ital.* 12, 147 [1882]).

Auch im Erdöl wurde ein Dimethylnaphthalin unbekannter Konstitution nachgewiesen (Öl; *Kp* 264°; *D* 1,008; Pikrat: orangefarbene Nadeln vom *Schmelzp.* 180°) (G. TAMMANN, *D.R.P.* 95579).

Die Dimethylnaphthaline sind z. Z. noch ohne technisches Interesse. *G. Cohn.*

Dimethylphenole, Xylenole, $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot OH$. Es sind sämtliche Isomere bekannt.

3-Oxy-1,2-dimethylbenzol, 2,3-Dimethylphenol, vic. o-Xylenol. Nadeln aus Wasser oder verdünntem Alkohol. *Schmelzp.* 75°; *Kp* 218°. Mit Eisenchlorid blaue (violette) Färbung. Vorkommen im Generatorteer aus böhmischer Braunkohle (W. STEINKOPF und TH. HÖPNER, *Journ. prakt. Chem.* 113, 137 [1926]).

4-Oxy-1,2-dimethylbenzol, 3,4-Dimethylphenol, asymm. o-Xylenol. Nadeln aus Wasser oder rhombische Oktaeder aus sehr verdünntem Alkohol. *Schmelzp.* 62,5°; Kp_{757} 225° (korr.). Vorkommen im Steinkohlenteer (K. E. SCHULZE, *B.* 20, 410 [1887]), im Torfvergasungsteer (E. BÖRNSTEIN und E. KARTZOW, *Ztschr. angew. Chem.* 37, 302 [1924]), im Urteer (F. SCHÜTZ, W. BUSCHMANN und H. WISSEBACH, *B.* 56, 1967 [1923]).

2-Oxy-1,3-dimethylbenzol, 2,6-Dimethylphenol, vic. m-Xylenol. Blättchen oder flache Nadeln. *Schmelzp.* 49°; *Kp* 205°.

4-Oxy-1,3-dimethylbenzol, 2,4-Dimethylphenol, asymm. m-Xylenol. Nadeln. *Schmelzp.* 26°; Kp_{766} 211,5°; Kp_{50} 136°; Kp_{15} 105,5°; D^{15}_{15} 0,9584. Mit Eisenchlorid in wässeriger Lösung blaue, in alkoholischer Lösung dunkelgrüne Färbung. Vorkommen im Steinkohlenteer (GOLDSCHMIEDT, *Monatsh. Chem.* 28, 1091 [1907]), im Holzteerkreosot (A. BÉHAL und E. CHOAY, *Bull. Soc. chim. France* [3] 11, 702 [1894]), im Urteer (GESELLSCHAFT FÜR TEERVERWERTUNG M. B. H., Duisburg-Meiderich, *D. R. P.* 447 540; A. FIQUET, *Ann. Chim.* [9] 10, 249 [1918]; F. SCHÜTZ, W. BUSCHMANN und H. WISSEBACH, *B.* 56, 1967 [1923]).

5-Oxy-1,3-dimethylbenzol, 3,5-Dimethylphenol, symm. m-Xylenol. Nadeln aus Wasser. *Schmelzp.* 68°; *Kp* 219,5°. Keine Färbung mit Eisenchlorid. Vorkommen im Steinkohlenteer (K. E. SCHULZE, *B.* 20, 410 [1887]), im Holzteerkreosot (A. BÉHAL und E. CHOAY, *Bull. Soc. chim. France* [3] 11, 702 [1894]), im Torfvergasungsteer (E. BÖRNSTEIN und E. KARTZOW, *Ztschr. angew. Chem.* 37, 302 [1924]), im Generatorteer aus böhmischer Braunkohle (W. STEINKOPF und TH. HÖPNER, *Journ. prakt. Chem.* [2] 113, 137 [1926]).

2-Oxy-1,4-dimethylbenzol, 2,5-Dimethylphenol, p-Xylenol. Monokline Krystalle aus Alkohol und Äther. *Schmelzp.* 74,5°; Kp_{762} 211,5°; D^{15} 1,169. Mit Eisenchlorid keine Färbung. Vorkommen im Urteer (GESELLSCHAFT FÜR TEERVERWERTUNG M. B. H., Duisburg-Meiderich, *D. R. P.* 447 540; F. SCHÜTZ, W. BUSCHMANN und H. WISSEBACH, *B.* 56, 1967 [1923]).

Die ***Isolierung*** der Phenole (Phenol, Kresole, Xylenole) aus Steinkohlenteer wird bei diesem beschrieben werden. Es gelingt durch sorgfältige Fraktionierung, das in relativ größter Menge vorhandene symm. m-Xylenol rein abzuscheiden (RASCHIG, *D. R. P.* 254 716). Neuerdings beansprucht aber die Isolierung der Phenole aus Urteer besonderes Interesse. Die Reindarstellung einzelner Xylenole aus Teerölfraktionen, insbesondere aus Urteer, macht erhebliche Schwierigkeiten, und da die Verwendung reiner Xylenole sehr geringfügig ist, begnügt man sich meist mit der Isolierung des Xylenolgemisches. Zweckmäßig erscheinen die folgenden Vorschläge. Ein von F. FISCHER (*D. R. P.* 375 716; *Brennstoff-Chem.* 4, 225, 241, 242, 261 [1924]) angegebenes Verfahren besteht in der Extraktion der Phenole des Urteers mit Wasser unter sehr hohem Druck. Man erhitzt z. B. eine Urteerfraktion (aus Gasflammkohle) vom *Kp* 200–250°, die etwa 52% Phenole enthält, mit der doppelten Menge Wasser im stählernen Autoklaven auf 200–250°. Die wässerige Lösung wird durch ein am Boden des Autoklaven befindliches, mit Wasser gekühltes Ventil, an das ein Druckkühler angeschlossen ist, abgelassen und scheidet die Phenole ölig ab. Das erhaltene Kresol-Xylenol-Gemisch wird dann durch Fraktionierung zerlegt. Eine 55% Phenole enthaltende Fraktion enthielt nach einmaliger Extraktion nur noch 18,5% Phenole. Das aus der wässerigen Lösung abgeschiedene Phenolgemisch zeigte einen Reinheitsgrad von 94–98%. Es gelingt auch, dieses Verfahren kontinuierlich zu gestalten (F. FISCHER, *D. R. P.* 412212). Die GELSENKIRCHENER BERGWERKS-AKT.-GES. und F. SCHÜTZ scheiden durch Behandlung der Urteerfraktionen mit der höchstens theoretischen Menge Natronlauge ähnliche Gemische ab (*D. R. P.* 446 783), während man sonst gewohnt war, einen erheblichen Überschuß an Lauge

zu verwenden. Nimmt man zum Ausschütteln der mit Benzol verdünnten Urteerfraktion eine natronalkalische Kresollösung, so kommt man sogar mit der Hälfte der berechneten Menge Lauge aus (GES. FÜR TEERVERWERTUNG M. B. H., R. WEISSGERBER und E. MÖHRLE, *D. R. P.* 386 598). Erwähnt sei auch, daß Petroläther, Benzin, Ligroin vorwiegend die neutralen Bestandteile des Urteers ausnehmen, die Phenole aber im wesentlichen ungelöst lassen (GELSENKIRCHENER BERGWERKS-AKT.-GES. und F. SCHÜTZ, *D. R. P.* 389 471). Nach all diesen Verfahren gewinnt man ein Gemisch, das vorwiegend Kresole, in den höheren Fraktionen die Xylenole enthält. Unter diesen überwiegen weitaus 2-Oxy-1,4-dimethylbenzol und 4-Oxy-1,3-dimethylbenzol. Ihre Trennung gelingt mit Hilfe der Sulfosäuren. Erwärmt man eine Fraktion vom *Kp* 207,5—211° mit *konz.* Schwefelsäure $1^1/_2{}^h$ auf 90—100° und läßt die mit Wasser verdünnte Lösung einige Tage stehen, so scheidet sich die Sulfosäure des 2-Oxy-1,4-dimethylbenzols (p-Xylenol) ab, die, in Schwefelsäure mit überhitztem Dampf behandelt, das Phenol freigibt. Aus dem Filtrat der Sulfosäure scheidet man mit Kaliumchlorid das Salz der Sulfosäure des 4-Oxy-1,3-dimethylbenzols (m-Xylenol) ab. Es liefert bei der Spaltung das Xylenol. Man gewinnt etwa 15—17% p- und 25—30% m-Xylenol (GESELLSCHAFT FÜR TEERVERWERTUNG M. B. H., *D. R. P.* 447 540).

Unangreifbar für Urteerphenole sind Gefäße aus Aluminium, Ferrosilicium und V2A-Stahl (U. ERHARDT und G. PFLEIDERER, *Brennstoff-Chem.* 2, 9 [1921]).

Über Isolierung von Xylenolen, Kresolen u. s. w. aus kreosothaltigen Gemischen (Rohbraunkohlengeneratorteer, Braunkohlenteerkreosot, auch Urteer) durch Erhitzen mit Aluminium oder Magnesium s. das — wohl wertlose — *D. R. P.* 444 971 der BRAUNKOHLEN-PRODUKTE AKT.-GES.

Verwendung. Die Xylenole sind stärker toxisch als die Kresole und etwa 15mal so bactericid wie Carbolsäure. Sie eignen sich in 5—10%iger Lösung zur Desinfektion, namentlich auch von tuberkulösem Auswurf (P. UHLENHUTH und K. W. JÖTTEN, *Arch. Hygiene* **91**, 65 [1922]). Man braucht sie weiter zu antiseptischen Seifen, als Waschmittel bei Schafkrankheiten, zur Unkrautvertilgung. Ein Gemisch von chloriertem symm. m-Xylenol und p-Chlor-m-kresol wird besonders als Desinfektionsmittel gerühmt (P. FLEMMING und SCHÜLKE & MAYR, AKT.-GES., Hamburg, *D. R. P.* 300 321). Kondensationsprodukte von Xylenolen und Formaldehyd sollen gegen Verunreinigungen durch Hunde schützen (R. KUCHENMÜLLER und W. ESCH, *D. R. P.* 317 967).

Auch zur Herstellung von Kunstharzen hat man die Xylenole zu verwenden sich bemüht (s. z. B. CHEMISCHE WERKE GRENZACH AKT.-GES., *D. R. P.* 357 756; *M. L. B.*, *D. R. P.* 386 733; C. KULAS und C. PAULING, *D. R. P.* 412 170). Doch scheinen Produkte dieser Art nicht im Handel zu sein.

Erschwerend für die technische Verwendung der Xylenole ist ihre Neigung, sich bei zu hoher Temperatur, namentlich in Gegenwart von Katalysatoren wie Rost, unter Abscheidung bituminöser Produkte zu zersetzen. Auch Schwefel befördert diesen Zerfall. Deshalb ist es zweckmäßig, die Xylenole vor ihrer Verarbeitung durch Behandlung mit Bleioxyd oder komprimierter Luft von einem geringen Schwefelgehalt zu befreien („LATEX", *Chem. Trade Journ.* **67**, 439 [1920]).

Schließlich sei noch auf die Bestrebungen, die Rohxylenole zu wertvolleren Verbindungen abzubauen, hingewiesen, obgleich praktische Resultate noch nicht erzielt worden sind. Leitet man Xylenole mit Wasserstoff zusammen über einen Nickel-Chrom-Katalysator bei 400°, so entstehen Kresol und Phenol (*BASF, D. R. P.* 420 393). Mit Eisenoxydul als Katalysator erfolgt bei etwa 700° Abbau zu Benzol, Toluol, Phenol u. s. w. (BOSTAPH ENGINEERING CORP., *A. P.* 1 430 585). Leitet man ein Gemisch von Xylenolen und Kresol bei 750° durch ein innen verzinntes Eisenrohr, so erhält man nicht unerhebliche Mengen von Benzol (F. FISCHER, *Brennstoff-Chem.* 2, 327, 347 [1921]; H. SCHWADER und C. ZERBE, Ges. Abhandl. zur Kenntnis

der Kohle **6**, 128 [1921]; F. FISCHER, H. SCHRADER und K. ZERBE, *Brennstoff-Chem.* **3**, 289, 305 [1922]).

Analytisches. Quantitative Bestimmung einzelner Xylenole durch Kupplung mit p-Nitrodiazobenzol s. R. M. CHAPIN, *Journ. Ind. Engin. Chem.* **12**, 568 [1920]. *G. Cohn.*

Dimethylpyridine, Lutidine, $(CH_3)_2C_5H_3N$, sind starke, mit den Toluidinen isomere Basen. Sie kommen im Steinkohlenteeröl und im Urteer, im Braunkohlenteer, im Knochenöl und schottischen Schieferöl sowie im Schieferteer von Fushun vor, können aber auch auf verschiedenen Wegen synthetisch erhalten werden.

Zu der sehr mühsamen Reinigung und Trennung bedient man sich vorteilhaft der Quecksilberchloriddoppelsalze. Die Basen sind durch intensiven, unangenehmen Geruch, durch Wasserlöslichkeit, die in der Wärme geringer als in der Kälte ist, und durch die Fähigkeit, die mannigfachsten Doppelsalze zu bilden, charakterisiert. Technische Bedeutung kommt ihnen nicht zu. *G. Cohn.*

Dimethylsulfat s. Alkylieren (Bd. **I**, 238).

Dimethyltoluidin s. Toluidin.

Dinassteine sind hochfeuerfeste, im wesentlichen aus Siliciumdioxyd (Quarz, Sand) bestehende Steine, welche nur unter geringem Zusatz von Kalk oder Ton oder beiden als Bindemittel gebrannt sind (s. Tonwaren).

Dinitroanilin s. Anilin (Bd. **I**, 471).

Dinitrobenzol s. Benzolabkömmlinge (Bd. **II**, 275).

Dinitrochlorbenzol s. Benzolabkömmlinge (Bd. **II**, 277).

Dinitroglycerin s. Nitroglycerin im Artikel Explosivstoffe.

Dinitronaphthalin (Binitronaphthalin) s. Naphthalinabkömmlinge.

Dinitronaphthol s. Naphthalinabkömmlinge.

Dinitrophenol s. Phenolabkömmlinge.

Dinitrotoluol (Binitrotoluol) s. Toluolabkömmlinge.

Diocain (*Ciba*), p-Dialloxyäthenyldiphenylamidin-Chlorhydrat,



$$CH_2:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(CH_3):N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:CH_2.$$

Lokalanaestheticum für ophthalmologische Zwecke in 2‰-Lösung. *Dohrn.*

Diogenal (*I. G.*), Dibrompropyldiäthylbarbitursäure, dargestellt nach *D. R. P.* 265 726 durch Bromieren von *N*-Allyl-*C*-*C*-diäthylbarbitursäure in Eisessig. Weißes, etwas bitter schmeckendes, krystallinisches Pulver, fast unlöslich in Wasser, löslich in verdünnten Alkalien und Alkohol, *Schmelzp.* 126°. Bromgehalt 41,6%. Anwendung als Sedativum. Tabletten 0,5 *g*. *Dohrn.*

$$\begin{array}{l} C_2H_5 \searrow \quad \swarrow CO\cdot NH \searrow \\ \qquad\quad C \qquad\qquad\quad CO \\ C_2H_5 \nearrow \quad \nwarrow CO\cdot N \nearrow \\ \qquad\qquad\qquad\;\; | \\ \qquad\qquad\;\; CH_2{-}CHBr{-}CH_2Br \end{array}$$

Dionin (*Merck*), Äthylmorphinchlorhydrat, hergestellt durch Äthylieren des Morphins nach *D. R. P.* 102 634, 107 225, 108 075. Weiße feine Krystallnadeln, *Schmelzp.* 123–125°, löslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform. Tabletten zu 0,03 *g*. *Dohrn.*

Dioxan, 1,4-Dioxan, Diäthylendioxyd, ist eine farblose, schwach und angenehm riechende Flüssigkeit vom *Schmelzp.* 11°; Kp_{760} 101,2–101,40°. $D\,^{20}_{4}$ 1,0329, mischbar mit Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Es löst Fette, Wachse, feste Kohlenwasserstoffe, natürliche und künstliche Harze, Kautschuk, Campher, Borneol, Farbstoffe, Acetylcellulose und andere Celluloseester sowie Celluloseäther, Brom, Jod, Phosphor, Schwefel, Eisenchlorid, Quecksilberchlorid, Chromsäure und bei Zusatz von etwas Wasser auch Kaliumpermanganat.

$$\begin{array}{c} O \\ H_2C \quad\; CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ H_2C \quad\; CH_2 \\ O \end{array}$$

Dioxan entsteht durch Erhitzen von Äthylenbromid mit Glykol (A. V. LOURENÇO, *Ann. Chim.* [3] **67**, 284, 288 [1863]) und kann auch aus Äthylenoxyd und Glykolchlorhydrin erhalten werden (E. FOURNEAU und I. RIBAS, *Bull. Soc. chim. France*

[4] **41**, 1046 [1927]), ferner aus β·β′-Dichlor-diäthyläther (durch Behandlung mit Ätznatron) (L. H. CRETCHER, J. A. KOCH und W. H. PITTENGER, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **47**, 1173 [1925]). Am besten stellt man die Verbindung — analog wie gewöhnlichen Äther — durch Destillation von Glykol mit 4% Schwefelsäure dar (A. FAWORSKI, *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* **38**, 741 [1906]; *Chem. Ztrlbl.* **1917**, I, 15).

Das technische Produkt enthält etwa 10% Äthylenacetal, $CH_3 \cdot CH\langle{}^{O-CH_2}_{O-CH_2}$ (*Kp* 82,5°), Spuren von Aldehyd und Feuchtigkeit. Die beiden letzten Verunreinigungen können durch Behandlung mit Natrium entfernt werden, wobei der Aldehyd verharzt, die Feuchtigkeit durch sorgfältige Fraktionierung (L. ANSCHÜTZ und W. BROEKER, *B.* **59**, 2844 [1927]).

Die technische Verwertung des Dioxans beruht auf seinem großen Lösungsvermögen, insbesondere für Celluloseäther und -ester (*Agfa, F. P.* 605 695 [1925]; *I. G., E. P.* 275 653 [1925]; A. NOLL, *Farben Ztg.* **32**, 1553 [1927]; *Papierfabrikant* **25**, 65 [1927]). Es kann auch in der Lack- und Schuhcremefabrikation, Kautschukindustrie, in Wollwäschereien, in Färberei und Zeugdruck, im graphischen Gewerbe u. s. w. gebraucht werden. Als Netz- und Lösungsmittel ist es insbesondere befähigt, das Durchfärben dichter Stoffe, z. B. Filz, zu erleichtern (*I. G., D. R. P.* 431 249 [1924]). *G. Cohn.*

Dioxyanthrachinone s. Anthrachinon (Bd. **I**, 498).

Dioxybenzole s. Brenzcatechin (Bd. **II**, 655), Hydrochinon, Resorcin.

Dioxynaphthalin s. Naphthalinabkömmlinge.

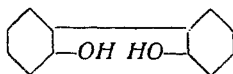
Dioxyweinsäure, Carboxytartronsäure, $HCO_2 \cdot C(OH)_2 \cdot C(OH)_2 \cdot CO_2H$, von M. GRUBER (*B.* **12**, 514 [1879]) entdeckt und von A. KEKULÉ (*A.* **221**, 230 [1883]) in ihrer Konstitution erkannt und benannt, bildet weiße, in Wasser leicht lösliche Krystalle, die bei 98° unter Zersetzung schmelzen. Wichtiger als die freie Säure ist ihr charakteristisches, weil in Wasser fast unlösliches Natriumsalz, $C_4H_4O_8Na + 3\,H_2O$, ein weißer, pulverig-krystallinischer Niederschlag, der zur Isolierung der Verbindung dient. Sie ist sehr unbeständig; beim Erwärmen ihrer wässerigen Lösung geht sie in Tartronsäure über, beim Erhitzen mit Natriumbisulfitlösung zerfällt sie in Glyoxal und Kohlensäure.

Für ihre Herstellung eignet sich am besten eine Reaktion, die, schon von KEKULÉ (*A.* **221**, 245 [1883]; *BASF, D. R. P.* 34294) aufgefunden, von J. THIELE und E. DRALLE (*A.* **302**, 291 [1898]) zu einem sehr bequemen Darstellungsverfahren ausgearbeitet wurde. Trägt man gepulverte Weinsäure in die 4½fache Menge rauchender Salpetersäure ein und fügt das gleiche Volumen *konz.* Schwefelsäure hinzu, so erstarrt die Mischung zu einem Krystallbrei von Nitroweinsäure. Ausbeute 120% der angewendeten Weinsäure. Die gut abgepreßte Rohsäure wird in wenig Wasser gelöst. Man stumpft mit fester Soda den größten Teil der anhaftenden Mineralsäure ab — Malachitgrünpapier darf nicht mehr wesentlich verändert werden — und fügt eine gesättigte Lösung von überschüssigem Natriumacetat hinzu. Nach 24h haben sich 100 – 140% vom Gewicht der Weinsäure als dioxyweinsaures Natrium abgeschieden. Bei Darstellung größerer Mengen muß während der Nitrierung gekühlt werden, da sonst manchmal die Weinsäure völliger Zerstörung anheimfällt.

Dioxyweinsäure ist als Reagens auf Natrium vorgeschlagen worden (H. J. H. FENTON, *Journ. chem. Soc. London* **67**, 49 [1895]). Wichtig ist die Verwendung des Natriumsalzes zur Herstellung von Tartrazin (Hydrazingelb O, Echtwollgelb G, Wollechtgelb, Säuregelb AT). Analoge Farbstoffe beschreibt M. JOHNSON (*Journ. Soc. chem. Ind.* **40** T, 176 [1921]). Farbstoffe aus dem Hydrazin der Dehydrothiotoluidinsulfosäure s. BRITISH DYESTUFFS CORP. LTD. und Genossen, *E. P.* 185 880 [1921]; Farbstoffe aus 2-Naphthylhydrazin-5,7-disulfosäure s. L. B. HOLLIDAY & CO. LTD., A. CLAYTON und J. A. STOKES, *E. P.* 222 031 [1924], aus 2-Naphthylhydrazin-6,8-disulfosäure s. dieselben, *E. P.* 225 097 [1924].

Literatur: GEORG COHN, Die Pyrazolfarbstoffe. Stuttgart 1910, Ferd. Enke. *G. Cohn.*

o-Diphenol, o-Biphenol, 2,2′-Dioxydiphenyl, krystallisiert aus Wasser in wasserhaltigen, leicht verwitternden Blättchen vom *Schmelzp.* 73—75°, aus Toluol wasserfrei in Prismen vom *Schmelzp.* 109°. Kp_{768} 315°, Kp_{755} 325—326° (korr.). Es ist leicht löslich in den meisten organischen Mitteln, schwer in Wasser, Benzol und

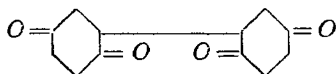


Petroläther, auch leicht löslich in kalter Sodalösung, der es sich durch Äther entziehen läßt, wie auch umgekehrt der Ätherlösung durch Soda. Mit Eisenchlorid gibt es eine rotviolette Färbung. Beim Verschmelzen mit Chlorzink liefert es glatt Diphenylenoxyd, mit Phthalsäureanhydrid ein Phthalein, das sich in Alkalien mit blauvioletter Farbe löst, mit Diazobenzol einen roten Farbstoff, und bei der Destillation mit P_2S_5 geht es leicht und glatt in Diphenylensulfid über (KRUBER, *B.* **53**, 1566 [1920]).

Es kommt möglicherweise im Steinkohlenteer als solches vor, doch ist es in diesem noch nicht nachgewiesen. Es bildet sich aber aus dem im Teer vorhandenen Diphenylenoxyd (vgl. G. KRAEMER und R. WEISSGERBER, *B.* **34**, 1662 [1901]) — nicht dagegen, wie man früher annahm, aus Fluoren — bei der Gewinnung des Fluorens mittels der Kalischmelze (*D. R. P.* 124 150 der A.-G. FÜR TEER- UND ERDÖLINDUSTRIE) und bei der behufs Entfernung des Carbazols ausgeführten Kalischmelze des Anthracens (*D. R. P.* 111 359 der A.-G. FÜR TEER- UND ERDÖLINDUSTRIE). Bei diesen Prozessen verbleibt es nach dem Zersetzen des Fluoren- bzw. Carbazolkaliums mit Wasser in der alkalischen Lauge als Diphenolnatrium gelöst und kann durch Säuren ausgeschieden werden (vgl. auch *D. R. P.* 130 679).

Bei der katalytischen Hydrierung mit Nickel unter Druck entsteht zunächst Hexahydro-o,o-diphenylenoxyd, Kp_{13} 135°, das zur Bekämpfung von pflanzlichen und tierischen Schädlingen Verwendung finden soll (*D. R. P.* 373 850, *Riedel*). Stärkere Hydrierung führt weiter zum 2-Cyclohexylcyclohexanol (J. v. BRAUN, *B.* 55, 3761 [1922]).

Durch salpetrige Säure entsteht die Nitrosoverbindung, das Dichinon-3,3-dioxim, aus dem weiter, über das 5,5'-Diamino-2,2'-dioxydiphenyl hinweg, das Dichinon erhalten wird (BORSCHE, *B.* 50, 598 [1917]). Mit *konz.* Schwefelsäure auf dem Wasserbade liefert Diphenol 4,4'-Diphenol-3,3'-disulfosäure, mit der zehnfachen Menge Schwefelsäure bei 100—120° 4,4'-Diphenol-3,5,3'-trisulfosäure und beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 160—170° 4,4'-Diphenol-3,5,3'-5'-tetrasulfosäure (MOIR, *Chem. Ztrlbl.* **1907**, II, 1071).



J. Sielisch (*M. Weger*).

Diphenyl, Biphenyl, Phenylbenzol, $C_6H_5 \cdot C_6H_5$, bildet große, weiße, glänzende Blätter oder monoklin-prismatische Tafeln, die in Alkohol und Äther leicht löslich sind. *Schmelzp.* 69,5° (korr.); Kp_{760} 254,93°. *Spez. Gew.* des festen Diphenyls *D* 1,165, des flüssigen D_4^{73} 0,9919. Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht Benzoesäure.

Das Diphenyl wurde 1862 von R. FITTIG (*A.* **121**, 361 [1862]) entdeckt, findet sich auch im „Stuppfett" (Abfall der hüttenmännischen Verarbeitung von Quecksilbererzen), wurde von E. BÜCHNER (*B.* 8, 22 [1875]) im Steinkohlenteer nachgewiesen und wird neuerdings aus ihm in reinem Zustande gewonnen. Synthetisch wird es durch Überhitzen von Benzol, beim langsamen Durchleiten der Dämpfe durch rotglühende, zweckmäßig mit Bimssteinstücken gefüllte Eisenröhren gewonnen (G. SCHULTZ, *B.* **9**, 547 [1876]). Einen geeigneten Apparat hierfür beschreiben W. LA COSTE und C. SORGER (*A.* **230**, 5 [1885]). Unter bestimmten Bedingungen werden hierbei Ausbeuten bis zu 70% erhalten (SMITH und LEWCOCK, *Chem. Ztrlbl.* **1912**, II, 1436). — Diphenyl entsteht ferner aus Brombenzol, wenn man es in ätherischer oder benzolischer Lösung mit Natrium behandelt, und aus Jodbenzol, wenn man dieses mit feinverteiltem Kupfer im geschlossenen Apparat auf 230° erhitzt (F. ULLMANN und G. M. MEYER, *A.* **332**, 40 [1904]). In letzterem Falle beträgt die Ausbeute 82% d. Th. Diphenyl ist die Muttersubstanz der Benzidinfarbstoffe, s. Benzidin, Bd. **II.**, 220.

Der Kohlenwasserstoff bildet kein Pikrat, sondern gibt mit Pikrinsäure bei einem Diphenylgehalt von 61,4% ein Eutektikum vom *Schmelzp.* 54,1° (JEFREMOW, *Chem. Ztrlbl.* **1923**, III, 380). Nach MENSCHUTKIN (*Chem. Ztrlbl.* **1912**, I, 807) liefert er die Molekülverbindung $2\,SbCl_3 \cdot C_6H_5 \cdot C_6H_5$, *Schmelzp.* 71°. — Diphenyl wird durch Natrium und Amylalkohol zu Tetrahydrodiphenyl, ein Öl vom Kp_{716} 244,8°, hydriert (BAMBERGER und LODTER, *B.* **20**, 3077 [1887]). Mit Nickel und Wasserstoff entsteht zunächst Phenylcyclohexan, *Kp* 239°, und weiter Dicyclohexyl, *Schmelzp.* etwas oberhalb 64°, *Kp* 233°. Mit Platin in Eisessiglösung kann man Diphenyl bis zum Dodekahydrodiphenyl, Kp_{750} 234—236°, hydrieren (RANEDO und LEON, *Chem. Ztrlbl.* **1924**, I, 768).

Diphenyl liefert verschiedene Nitroderivate und mit *konz.* Schwefelsäure Diphenyl-sulfosäure-(4) und Diphenyl-disulfosäure-(4,4'). — Mit Ozon entsteht das heftig explodierende Diphenyltetraozonid, $C_{12}H_{10}O_{12}$, als sehr flüchtige krystallinische Masse (HARRIES und WEISS, *A.* **343**, 374 [1903]).

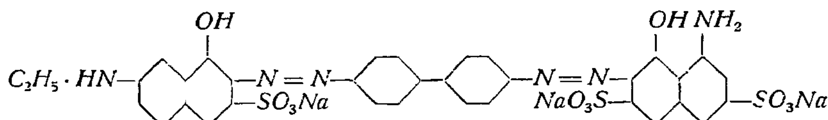
J. Sielisch (*M. Weger*).

Diphenyl-Farbstoffe (*Geigy*) sind substantive Baumwollfarbstoffe vom Charakter der Diaminfarbstoffe (*I. G.*). Hierhin gehören:

Diphenylblau B, 2 B, 3 B, BT; G und KF sind Azofarbstoffe (SCHULTZ-HEUMANN 4, 1687). KF kann kalt gefärbt werden.

Diphenylblaurot B.

Diphenylblauschwarz, 1895 von RIS und SIMON erfunden, der Disazo-



farbstoff aus Benzidin und 1 *Mol.* H-Säure und Äthylaminonaphtholsulfosäure γ. *D. R. P.* 103 149 (*Friedländer* 5, 576). Dunkelgraues Pulver. Ähnlich sind die Marken GHS, reiner und auf Halbseide die Seide weiß lassend, OB und OG, 1927, können auch diazotiert und mit β-Naphthol oder Toluylendiamin zu wasch- und lichtechtem Schwarz entwickelt werden.

Diphenylbraun BVV entspricht Benzobraun MC (*I. G.*) (Bd. **II**, 256); BBN, BGN, GR sind ähnlich und lassen sich ebenfalls mit Metallsalzen nachbehandeln; GR entspricht Benzochrombraun G (*I. G.*); GS ist säureecht; V läßt sich diazotieren und entwickeln sowie mit Diazo-p-nitranilin kuppeln.

Diphenylcatechin G, ***-chrysoin*** RR und ***-echtbraun*** GN, 1899 von RIS erfunden; werden durch Diazotierung des Kondensationsprodukts aus 2 *Mol.* p-Nitrotoluolsulfosäure und 1 *Mol.* p-Phenylendiamin und Kupplung mit 2-Dimethylamino-8-naphthol-6-sulfosäure, bzw. Phenol mit nachträglicher Äthylierung, bzw. 2-Phenylamino-8-naphthol-6-sulfosäure erhalten. *D. R. P.* 117 729 (*Friedländer* **6**, 1031). Dunkelbraune Pulver, die ungebeizte Baumwolle catechubraun bzw. rötlich orange bzw. dunkelbraun färben.

Diphenylcatechin DB läßt sich nachchromen und nachkupfern.

Diphenylchlorgelb FF ist gleich Chloramingelb, Bd. **III**, 276. Ähnlich sind die Marken B und BR.

Diphenylchromblauschwarz B läßt sich nachchromen und nachkupfern.

Diphenyldunkelblau G, R, RR und Diphenyldunkelgrün B, BB werden direkt gefärbt.

Diphenylchrysoin 3 G ist gleich Chrysophenin G (*I. G.*), Bd. **III**, 435.

Diphenylechtfarbstoffe, vorzüglich lichtecht, vom Charakter der Diaminechtfarbstoffe:

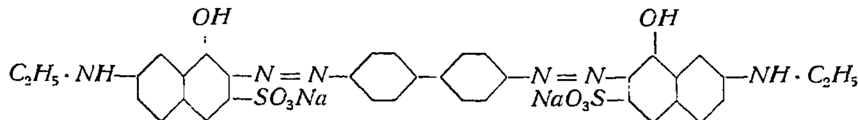
Diphenylechtblau BL, FB, 4 GL, 2 GLN, 8 GL, RL.

Diphenylechtbordeaux B, 1908, säureecht, für Halbwolle und Halbseide geeignet; 2 BL, G, RL, BRL, 1910, für Halbwolle geeignet und mit Hydrosulfit ätzbar.

Diphenylechtbraun 3 GL, RL; G s. o.; Diphenylbronze B.

Diphenylechtgelb, 1897 von RIS aus Dinitrodibenzyldisulfosäure nach *D. R. P.* 100 613 und von GREEN und WAHL aus Dinitrostilbendisulfosäure nach *D. R. P.* 113 514 durch Kondensation mit Primulin bei Gegenwart von Natronlauge erhalten. Dient zur Erzeugung eines licht-, wasch-, säure- und alkaliechten Gelbs, auch auf Seide, Halbseide und Halbwolle. Im Handel sind die Marken C 4 GL, GL, 2 RL; RL supra ist ein wasch- und wasserechtes Chrysophenin.

Diphenylechtgrau B, 1895 von RIS und SIMON gefundener Disazofarbstoff aus Benzidin



und 2 *Mol.* Äthylaminonaphtholsulfosäure γ (in alkalischer Lösung). *D. R. P.* 91506. Wasch-, säure-, bügel- und lichtecht. Färbt in Halbseide die Seide ganz wenig an.

Diphenylechtgrün B, lebhaftes Grün; Diphenylechtorange C, 2 RL; die Marken SE, WS sind auch säureecht.

Diphenylechtrot B gleich Benzoechtrot FC (Bd. **II**, 257). Noch lichtechter und lebhafter ist die Marke 7 BL und Diphenylechtrubin RL.

Diphenylechtscharlach B, 3 B, 8 BS, G, RS sind säureecht.

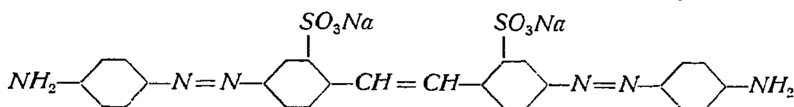
Diphenylechtviolett CB, C 4 B, C 2 R sind auch bügelecht.

Diphenylgrün KGI ist gleich Benzogrün C, Bd. **II**, 258.

Diphenylhalbwollfarbstoffe dienen besonders zum Färben von Halbwolle im neutralen Bade.

Diphenylnoppenschwarz dienen zum Kaltdecken der Baumwollnoppen in der Woll- und Halbwollfärberei.

Diphenylorange RR, dargestellt nach *D. R. P.* 59290 [1890] (*Friedländer* 3, 811), indem 16 *kg* p-Nitrotoluolsulfosäure und 8 *kg* p-Phenylendiamin in 50 *l*



kochendem Wasser gelöst und mit 12 *kg* Natronlauge (40° *Bé*) kondensiert werden. Braunes Pulver, in Wasser löslich, in Alkohol fast unlöslich, färbt direkt auf Baumwolle aus neutralem Bade ein rötliches bis bräunliches Orange von geringem Werte, diazotiert und entwickelt mit β-Naphthol ein Bordeaux, mit Resorcin oder Phenylendiamin ein Braun, mit α-Naphthylamin ein Schwarz. Die Färbungen sind, abgesehen von der guten Alkaliechtheit, mäßig licht- und waschecht. Die Marke GG wird direkt gefärbt.

Diphenylreinblau FF ist gleich Brillantbenzoblau 6 B, Bd. **II**, 660.

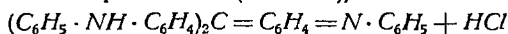
Diphenylrot 4 B entspricht Baumwollrot 4 B, Bd. **II**, 159; 8 B entspricht Baumwollsäurerot 8 BS, Bd. **II**, 160; 10 B ist eine ähnliche Marke, BS entspricht Diaminscharlach B, Bd. **III**, 649.

Diphenyltiefschwarz F, GN supra, VN supra, werden durch Nachbehandlung mit Formaldehyd waschechter.

Diphenylviolett BV entspricht Benzoechtviolett NC (Bd. **II**, 257); ähnliche Marken sind 2 R, RI, TS. *Ristenpart.*

Diphenylamin s. Anilin (Bd. **I**, 475).

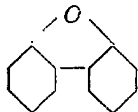
Diphenylaminblau spritlöslich (*Durand*), 1866 von Girard und de Laire



$$(C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4)_2C = C_6H_4 = N \cdot C_6H_5 + HCl$$

erfunden, ist ein basischer Triphenylmethanfarbstoff und wird durch Erhitzen von p-Rosanilinbase mit Anilin und Benzoesäure bei 180° erhalten. Braunes Pulver, in Wasser unlöslich, in warmem Alkohol löslich, dient in der Seidenfärberei, mehr aber zur Herstellung von Anilinblau durch Sulfurieren. *Ristenpart.*

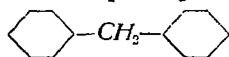
Diphenylenoxyd, Biphenylenoxyd, Biphenoxyd, Dibenzofuran, ist ein charakteristisch riechender, in weißen Blättchen krystallisierender Körper vom *Schmelzp.* 86–87°, der bei 276° (287–288 korr.) unzersetzt siedet (C. Graebe und F. Ullmann, *B.* **29**, 1876 [1896]). Es findet sich im „Stuppfett" und im Steinkohlenteer, in dem es von G. Kraemer und R. Weissgerber (*B.* **34**, 1662 [1901]) aufgefunden wurde. Aus diesem wird es neuerdings unmittelbar hergestellt und kommt in reinem Zustande in den Handel, während es vordem ausschließlich und zum Teil wohl noch heute aus seinem leicht und in größerer Menge zugänglichen Spaltungsprodukt, dem o-Diphenol, z. B. durch Erhitzen mit Chlorzink gewonnen wurde (Kraemer und Weissgerber, l. c.). Es entsteht ferner durch Destillation von Triphenylphosphat mit Kalk oder von Phenol mit Bleioxyd und beim Überleiten von Phenol- und Alkoholdämpfen über stark erhitztes Thoriumoxyd. Durch Schmelzen mit Ätzkali bei 280–300° liefert es leicht o-Diphenol (Kraemer und Weissgerber, l. c.; vgl. jedoch Weissgerber und Seidler, *B.* **60**, 2090 [1927]). – Hydriert konnte es bislang direkt nur bis zum Tetrahydrodiphenylenoxyd werden (Hönigschmidt, *Monatsh. Chem.* **22**, 561, 829 [1902]), desgleichen mit Natrium und Cyclohexanol (Mayer und Krieger, *B.* **55**, 1665). Das Hexahydrodiphenylenoxyd konnte jedoch von J. v. Braun (*B.* **55**, 3761 [1922])



durch Hydrierung von o-Diphenol mit Nickel und Wasserstoff unter Druck leicht erhalten werden.

Diphenylenoxyd bildet ein Pikrat, $C_{12}H_8O \cdot C_9H_4O_7N_3$, vom *Schmelzp.* 94°, mit 1,3,5-Trinitrobenzol eine citronengelbe Komplexverbindung (1 : 1) vom *Schmelzp.* 96° (HERTEL, *A.* **451**, 191 [1927]), mit Tetrachlorphthalsäureanhydrid eine Molekülverbindung, $C_8Cl_4O_3 \cdot C_{12}H_8O$, gelbe Nadeln (PFEIFFER, *B.* **55**, 424 [1922]) und mit 3,5-Dinitro-p-oxybenzoesäure die Verbindung $C_{12}H_8O \cdot 2\,C_7H_4O_7N_2$, gelbe Nädelchen vom *Schmelzp.* 226—232° (MORGENSTERN, *Monatsh. Chem.* **31**, 285). — Bei der Nitrierung entstehen Mono- (BORSCHE, *B.* **41**, 1940 [1908]), Di-, Tri- und Tetranitroderivate (MAILHE, *Chem. Ztrlbl.* **1913**, I, 414). — Mit Phthalsäureanhydrid kondensiert es sich durch Aluminiumchlorid zur Diphenylenoxydketo-o-benzoesäure, farblose Täfelchen vom *Schmelzp.* 208—210° (STÜMMER, *Chem. Ztrlbl.* **1907**, II, 1817). — Über die Darstellung von Derivaten vgl. BORSCHE, *B.* **56**, 2498 [1923]. Diphenylenoxyd bildet einen Gerüstanteil des Morphinmoleküles. *J. Stelisch* (*M. Weger*).

Diphenylmethan, Ditan, $C_{13}H_{12}$, bildet lange, prismatische Nadeln von



angenehmem, an Orangen erinnerndem Geruch. *Schmelzp.* 26—27°; *Kp* 261—262°; D^{11}_{4} 1,0126. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform.

Die Verbindung entsteht durch Einwirkung von Methylenchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (FRIEDEL und CRAFTS, *Bull. Soc. chim. France* [2] **41**, 324 [1884]), durch Kondensation von Benzylalkohol mit Benzol in Anwesenheit von Schwefelsäure und Eisessig (V. MEYER und C. WURSTER, *B.* **6**, 963 [1873]) oder von Aluminiumchlorid (R. C. HUSTON und T. E. FRIEDEMANN, *Journ. Amer. chem. Soc.* **38**, 2527 [1916]). Sie entsteht ferner durch Erhitzen von Benzolsulfonsäure-benzylester mit Benzol (Z. FÖLDI, *B.* **61**, 1612 [1928]). Am zweckmäßigsten ist die Darstellung aus Benzylchlorid und Benzol. In ein Gemisch von 100 Tl. Benzylchlorid und 500 Tl. Benzol trägt man in 5—6 Portionen 40 *g* Aluminiumchlorid ein, zersetzt nach längerem Stehen mit Wasser und fraktioniert die Benzollösung (FRIEDEL und BALSOHN, *Bull. Soc. chim. France* [2] **33**, 337 [1880]). Die Kondensation kann auch mit Aluminiumspänen und Chlorwasserstoff (RADZIEWANOWSKY, *B.* **28**, 1136 [1895]) oder Phosphorpentoxyd (LECKER, *D. R. P.* 281 802) ausgeführt werden. Ein Zusatz von Nitrobenzol soll die Ausbeute vergrößern (S. C. J. OLIVIER, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **45**, 817; *Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 268).

Diphenylmethan findet als Lösungs- und Weichhaltungsmittel für Celluloseester Verwendung (A. NOLL, *Papierfabrikant* **25**, 497). In der Parfümerie dient es als billiger Ersatz des Geraniumöles (*Chem.-Ztg. Repert.* **36**, 360 [1912]; Oil and Colour Trades Journ. **1911**, 1413).

Wichtiger als der Kohlenwasserstoff sind seine Aminoderivate. Sie werden durchweg synthetisch, meist durch Kondensation von Formaldehyd mit aromatischen Aminen, gewonnen. So erhält man 4,4'-Diamino-diphenylmethan durch Erwärmen von Anhydroformaldehydanilin mit Anilin und salzsaurem Anilin auf dem Wasserbade, durch Erhitzen von p-Aminobenzylanilinchlorhydrat auf 180—220° (*M. L. B.*, *D. R. P.* 53937, 55565; vgl. *D. R. P.* 55848, 87934) oder durch Einwirkung von p-Aminobenzylalkohol auf salzsaures Anilin (*Kalle*, *D. R. P.* 96762). Es krystallisiert in Blättchen vom *Schmelzp.* 93°. Sein Tetramethylderivat entsteht durch Kondensation von Formaldehyd mit Dimethylanilin. Es ist bereits Bd. **II**, 220, bei Benzhydrol beschrieben worden und ist wichtig als Muttersubstanz des Auramins und MICHLERschen Hydrols. *G. Cohn.*

Diphenylmethan-Farbstoffe s. Triphenylmethanfarbstoffe.

Diphtherie-Heilserum s. Serum.

Diphthosan (*I. G.*), Pastillen von 0,1 *g* Flavicid (2,7-Dimethyl-3-dimethylamino-6-amino-10-methylacridiniumchlorid, s. d., Bd. **I**, 170) als Munddesinfiziens und Prophylacticum. *Dohrn.*

Diplosal (*Boehringer*), Salicylosalicylsäure,

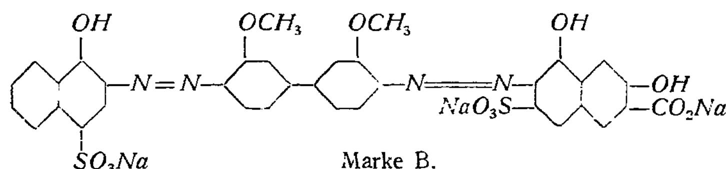
$C_6H_4\langle^{CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOH}_{OH}$ hergestellt nach *D. R. P.* 211 403, 214 044, 220 941 durch Einwirkung von Kondensationsmitteln, wie Phosgen, Phosphortrichlorid oder Thionylchlorid auf Salicylsäure bzw. deren Salze in Gegenwart von neutralen Lösungsmitteln, wie Pyridin u. s. w.

Weiße, geruchlose Krystalle vom *Schmelzp.* 147°, von schwach bitterlichem Geschmack, fast unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkohol und Äther. Alkalien verseifen bereits in der Kälte. Als „107%ige Salicylsäure" eingeführt. *Dohrn.*

Direkt-Farbstoffe sind substantive Baumwollfarbstoffe.

Von der *Ciba* werden in den Handel gebracht:

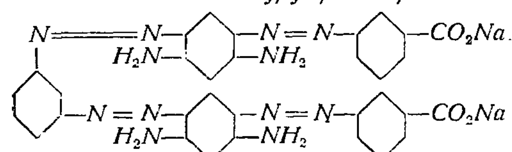
Direktblau B und R, 1891 von SCHMID erfunden; sie sind die Disazofarbstoffe aus Dianisidin bzw. Tolidin und je 1 *Mol.* 1,7-Dioxy-6-naphthoe-3-sulfosäure und 1 Naphthol-4-sulfosäure. *D. R. P.* 67000 und 75258 (*Friedländer* **3**, 505 und 698).



Marke B.

Sie dienen auch zum Färben von Halbwolle und Halbseide. Die Marken 2 B, 3 B entsprechen Benzoblau 2B, 3 B (Bd. **II**, 255). BX ist der Disazofarbstoff aus Tolidin und je 1 *Mol.* 1,4-Naphtholsulfosäure und 1,8,3,6-Aminonaphtholdisulfosäure H; auch für Halbwolle und Halbseide geeignet. BW und RW sind gut wasch-, säure-, alkali- und schweißecht und werden durch Nachkupfern trüber, aber lichtechter. RW ist sehr gut löslich und auch für Halbwolle und Halbseide geeignet.

Direktbraun J, JP, 1891, ist der Tetrakisazofarbstoff aus Bismarckbraun und 2 *Mol.* m-Aminobenzoesäure. *D. R. P.* 76127 (*Friedländer* **3**, 746). Braunes Pulver, in Alkohol schwer löslich. Die Marke 5 G ist sehr säure- und schweißecht, auch für Halbwolle und Halbseide geeignet; GF wird durch Chrom-Kupfer-Nachbehandlung lichtechter; GN ist waschecht und nicht kupferempfindlich; M ist gleich Benzobraun MC (Bd. **II**, 256).



Direktbrillantblau 8 B und 6 BR liefern, in essigsaurem Salzbade gefärbt, ein nicht kupferempfindliches, sowohl mit Hydrosulfit als auch mit Chlorat weiß ätzbares lebhaftes Blau.

Direktbrillantgelb KG wird ebenfalls aus essigsaurem Kochsalzbade gefärbt.

Direktbrillantrosa B, 3 B sind gut licht- und waschecht und neigen nicht zum Streifigwerden von Viscose. Auch für Baumwolldruck geeignet.

Direktbronze B; die Färbung ist gut wasch-, säurekoch- und schweißecht; mit Hydrosulfit weiß ätzbar.

Direktcatechin B, G, GG, 3 G, GR, geben Braun, deren Wasch-, Säure- und Schweißechtheit durch Nachbehandeln mit Chromkupfer verbessert wird. Mit Hydrosulfit-Formaldehyd ätzbar.

Direktdunkelblau BT, G, RR, gut licht- und säureecht; BT und G auch für Halbseide geeignet. Gut ätzbar.

Direktdunkelgrün S, gut löslich, färbt Halbseide und Halbwolle seitengleich.

Direktechtbordeaux B und G, lichtecht, mit Hydrosulfit weiß ätzbar.

Direktechtgelb B, FF färben gut gleich, auch gut wasch-, chlor- und sehr lichtecht; nicht ätzbar.

Direktechtgrün BL und GL geben, mit β-Naphthol entwickelt, echte Grüntöne, Acetatseide wird nicht angefärbt.

Direktechtorange SE und WS sind säure- und alkaliecht; decken die Baumwolle in Halbwolle.

Direktechtrot F entspricht Benzoechtrot FC (Bd. **II**, 257).

Direktechtscharlach B, 3 B, G und R, 1908, sind säure-, koch- und schweißecht. Die Marke B eignet sich für Halbwollfärberei, 8 BS, 9 BS und 10 BS sind sehr säure-, alkali- und schweißecht und nicht kupferempfindlich; SE und WS färben gut gleich und sind gut alkali- und säureecht.

Direktechtschwarz B dient als ziemlich lichtechtes, gut gleichfärbendes Grau für Futterstoffe und zum Abtönen von Modefarben. Kann auch für Halbwolle und Halbseide gebraucht werden.

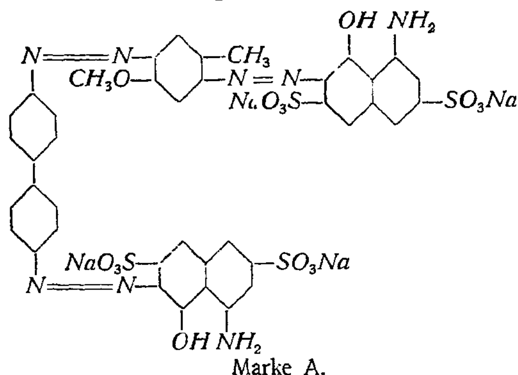
Direktechtviolett 6 BL, sehr lebhaft, gut lichtecht, färbt Seide röter als Baumwolle.

Direktgelb T ist chlorecht; 5 G ist schwer löslich. Eignet sich gut zum Färben von Papier.

Direktgrün B, BF, G, GF, JO und Direktdunkelgrün S; auch für Halbwolle und Halbseide geeignet.

Direkthimmelblau grünlich entspricht Benzaminreinblau FF, Bd. **II**, 216.

Direktindigoblau A und BK sind die Trisazofarbstoffe aus Benzidin und m-Amino-p-kresoläther, gekuppelt mit 2 *Mol.* Aminonaphtholdisulfosäure H bzw. Aminonaphtholsulfosäure γ. Die Marke BN ist der Disazofarbstoff aus Benzidin und je 1 *Mol.* Aminonaphtholdisulfosäure H und Dioxynaphthoesulfosäure. *D. R. P.* 83244 (*Friedländer* **4**, 972). Die direkten blauen Färbungen sind säure- und alkaliecht; diazotiert und mit β-Naphthol oder Toluylendiamin entwickelt, liefern sie Schwarz. Die A-Marke gibt bügelechte Färbungen.



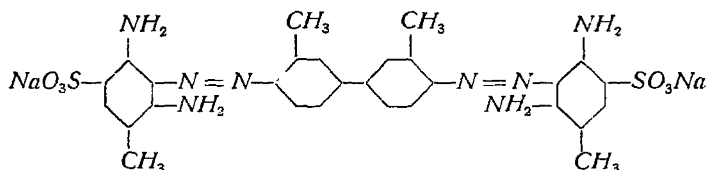
Marke A.

Direktlichtblau entspricht Benzaminreinblau, Bd. **II**, 216.

Direktlichtgelb RL, 4 GL = Chlorantinlichtgelb RL, 4 GL, Bd. **III**, 278.

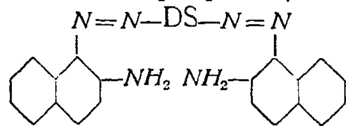
Direktorange G entspricht Dianilorange N, Bd. **III**, 652.

R ist der Disazofarbstoff aus Tolidin und 2 *Mol.* m-Toluylendiaminsulfosäure



D. R. P. 40905 [1886] (*Friedländer* **1**, 467), von ähnlichen Färbe- und Echtheitseigenschaften wie die Marke G. 2 R wird im neutralen Glaubersalzbade auf Baumwolle gefärbt und dient besonders auch für Chromleder.

Direktpurpur N, 1886 von Bender erhalten durch Diazotierung von Diaminostilbendisulfosäure (DS) und Kupplung mit 2 *Mol.* β-Naphthylamin, ein braunrotes Pulver, dessen Baumwollfärbung mäßig echt ist. Auf Wolle ist der Farbstoff echter.



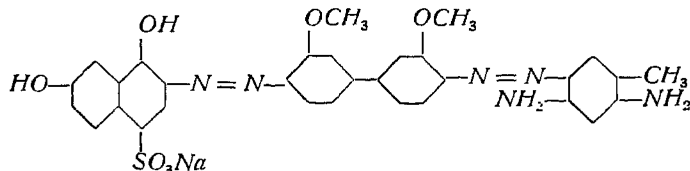
Direktrosa BN, 3 BN und GN, auch kalt zu färben und nicht kupferempfindlich.

Direktsafranin B, auch kalt zu färben und nicht kupferempfindlich; weitere Marken sind G und RW, dieses auch für Halbwollfärberei.

Direktscharlach BS und 3 BS, auch kalt zu färben, auch für Halbwolle und Halbseide geeignet.

Direktschwarz 5106, 8020 speziell; zum Nachdecken der Baumwolle in der Halbwollfärberei (Noppenschwarz).

Direktviolett BB und R, 1894 von Müller erfunden, sind die Disazofarb-



Marke BB.

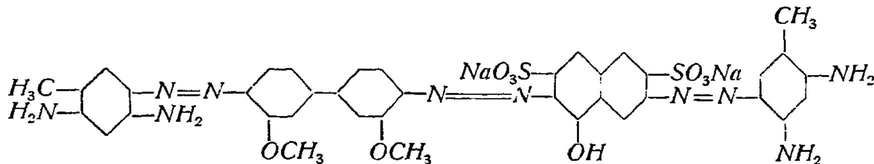
stoffe aus Dianisidin bzw. Benzidin und je 1 *Mol.* m-Toluylendiamin und 1,7-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure bzw. Dioxynaphthoesulfosäure. *A. P.* 524 069. Schwarze Pulver, in Wasser violett, in Alkohol rot löslich. Verwandte Marken sind C, CB, N, O (gleich Benzoviolett O), 2 R. C ist wenig echt gegen Essigsäure.

Von *Geigy* werden in den Handel gebracht:

Direktbraun GF = Diphenylorange 2 R und ***Direktrosa*** EB (= Erika BN), EG, 3 BN, neu.

Von der *I. G.* werden in den Handel gebracht:

Direktblauschwarz B, 1893 von KIRCHHOFF erfunden, ist der Trisazofarbstoff aus Dianisidin und 2-Amino-8-naphthol-3,6-disulfosäure, gekuppelt mit 2 *Mol.*



m-Toluylendiamin. *D. R. P.* 108 215 und 111 744 (*Friedländer* 5, 564, 565). In Wasser und Alkohol violett löslich, gibt ein billiges Blauschwarz, das mit Formaldehyd oder Diazo-p-nitranilin nachbehandelt werden kann.

Direktgelb GNF; R = Curcumin S (Bd. **III**, 468); TG.

Direktrosa T, gut wasch- und säureecht.

Direktrot 8 B; säure- und chlorecht.

Direktschwarz HB ist gleich Diaminschwarz BH, Bd. **III**, 649.

Direkttiefschwarz BT; E und RW sind gleich Baumwollschwarz RW und E extra (Bd. **II**, 160); GT.

Direktviolett OD extra, 1911, sehr ausgiebig.

Von *Sandoz* werden in den Handel gebracht:

Direktgelb C = Aurophenin, Bd. **I**, 807; ***Direktgrün*** B und G = Benzogrün C und G, Bd. **II**, 258. *Ristenpart.*

Disazofarbstoffe s. Azofarbstoffe (Bd. **II**, 24, 31, 36).

Dismembratoren s. Zerkleinerungsmaschinen.

Dispargen (CHEM. FABRIK REISHOLZ, Düsseldorf) ist kolloidales Silber mit 30% *Ag.* Schwarze glänzende Blättchen, die in Wasser quellen und sich allmählich lösen. *Dohrn.*

Dispersion ist Lichtzerstreuung. S. Licht. In der Kolloidchemie versteht man unter Dispersion die Verteilung eines Stoffes in einem anderen in der Weise, daß die dispersen Teilchen des ersten nicht miteinander zusammenhängen, sondern durch eine Schicht des zweiten (des Dispersionsmittels) voneinander getrennt sind (s. Kolloide). *Danneel.*

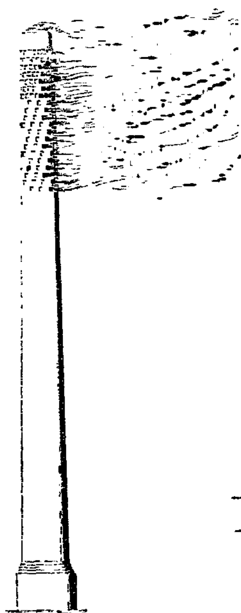
Dissipatoren (Gitterschornsteine) werden von WISLICENUS Vorrichtungen nach *D. R. P.* 228 922 genannt, welche dazu dienen, die gesundheits- und vegetationsschädlichen Essengase vieler Industriezweige mittels der Luftbewegung der Atmosphäre zu zerstreuen und aufzulösen. Diese Wirkung wird nach Abb. 227 und 228 auf S. 704 durch zahlreiche waagrechte radiale Durchbrechungen der oberen Essenwandung erreicht, wobei die Anzahl und Größe sowie die Entfernung vom Essenaustritt sich nach der Temperatur und Zusammensetzung der Essengase richtet.

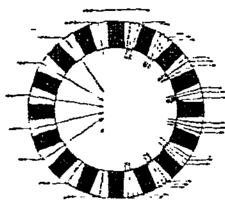
Die Luft tritt durch die Durchbrechungen in möglichst verschiedenen Richtungen und Geschwindigkeiten nach und nach zu den Essengasen hinzu und verursacht in ihnen verteilende Wirbelbewegungen und stufenweise Verdünnungen, wodurch nach dem Austritt die weitere Auflösung in Einzelstrahlen leicht erfolgt. Wird schon innerhalb der Esse das Gas auf das 5fache verdünnt, so steigt die Verdünnung beim Austritt auf das 50fache und nimmt mit der Entfernung von der Esse noch weiter zu. Die Rußteilchen werden in kurzem Abstande von der Esse unsichtbar und die gasförmigen Bestandteile je nach ihrem ursprünglichen Gehalt bis zur Unschädlichkeit verdünnt.

Besonders wertvoll sind die Dissipatoren bei Rösthütten, Glas- und Ultramarinfabriken u. dgl., wo die Verwertung der Abgase an der Rentabilitätsfrage scheitert und die sonstigen Beseitigungsanlagen, wie Waschvorrichtungen und übermäßig hohe Essen, die überdies meist wirkungslos bleiben, umfangreiche Anlage- und Betriebskosten erfordern. Die Dissipatoren benötigen keinerlei Betriebskraft und sonstige laufende Ausgaben, beeinträchtigen auch, was sehr wesentlich ist, den Essenzug in keiner Weise.

Ihre Wirksamkeit wird noch durch Umkleidung mit weiteren Gitterschäften (Multidissipatoren) gesteigert, da hierdurch die Verwirbelung der Abgase mit Luft so weit erhöht werden kann, daß vielfach bereits die Anbringung auf dem Kanalmund der Flugstaubkanäle ausreicht. Im übrigen empfiehlt es sich aber, hochkonzentrierte Gase einer vorhergehenden, wenn auch unvollkommenen Entsäuerung zu unterwerfen, bevor sie in den Dissipator geleitet werden. Dieser kann z. B. unmittelbar auf dem Kalkentsäuerungsturm aufgebaut werden und erhält dann nur die Aufgabe, die der Kalkeinwirkung entgangenen Restgase unschädlich zu machen.

Wie leicht ersichtlich, wirkt der Dissipator am besten bei starken Luftströmungen, aber hier kommt er ganz besonders zur Geltung, da diese ohne Dissipator die Essengase in dichten Schwaden zu Boden führen. Bei geringer Luftbewegung ist dagegen die Gefährdung an und für sich geringer, weil die Gase infolge ihrer hohen Eigenwärme die hohen Luftschichten aufsuchen und sich dort allmählich auflösen, bevor sie zu Boden sinken. Der Dissipator bringt aber selbst bei geringer Luftbewegung heftige Wirbelbewegungen in der Esse hervor, wenn die Durchbrechungen der Essenwandung systematisch bereits in den unteren Teilen beginnen und nach oben hin nach bestimmten Gesetzen zunehmen. Die Durchbrechungen werden als Lochsteine ausgeführt und oftmals mit Vorsprüngen versehen, um die Luftmischung zu vergrößern. Für Blech- und Betonschornsteine werden besondere Formen verwendet.


Abb. 227.


Abb. 228.

Die Verwendung der Dissipatoren wird natürlich in dem Maße eingeschränkt, wie es gelingt, die Anlagen zur Gewinnung der wertvolleren Bestandteile der Gase zu verbilligen. So erscheint besonders das Elektrofilter (s. d.) berufen, eine Hauptrolle in der Unschädlichmachung der Essengase zu spielen, soweit feste und flüssige Teilchen in Frage kommen, während für die gasförmigen die Weiterausbildung der Waschverfahren von hoher Bedeutung ist (s. Gasreinigung).

Vertrieb durch die Lurgi, Frankfurt a. M.

Literatur: Wislicenus, Über die Abgasfrage und die Bekämpfung der Restgase durch Gitterschornsteine. Dresden 1911. *H. Rabe.*

Dissoziation nennt man den Zerfall chemischer Individuen in kleinere, also von Molekülen in Atome oder kleinere Moleküle, wobei vielfach die Produkte des Zerfalls weitere Reaktionen eingehen. Genau genommen, geht jeder chemischen Reaktion eine Dissoziation voraus, weshalb die Abgrenzung des Begriffes unklar ist. Beim Atomzerfall spricht man nicht von einer Dissoziation.

Wie jede reversible Reaktion gehorcht die Dissoziation dem Massenwirkungsgesetz, wenn auch, wie bei der elektrolytischen Dissoziation starker Elektrolyte, die Anwendbarkeit infolge von Nebenerscheinungen oft verschleiert wird. Die Dissoziationstendenz, für welche die bei der Dissoziation frei werdende Energiemenge ein Maß ist, nimmt meist mit wachsender Temperatur zu. Auch wenn die Gesamtenergie des Vorganges, die Dissoziationswärme, negativ ist, kann nach dem 2. Hauptsatz der Wärmetheorie die Dissoziationsenergie positiv sein. Es gibt also exotherm und endotherm verlaufende Dissoziationsvorgänge, z. B. exotherm:

$C_2H_2 \rightarrow 2\,C + H_2 + 54\,000$ *cal.*; endotherm: $H_2O \rightarrow H_2 + {}^1/_2O_2 - 68\,400$ *cal.* Entsprechend dem sog. Prinzip von LE CHATELIER wird bei ersteren der Zerfall bei tieferen Temperaturen vollständiger sein als bei höheren, bei den endothermen Vorgängen umgekehrt.

Dissoziationskonstante heißt die Gleichgewichtskonstante des auf Dissoziationsvorgänge angewendeten Massenwirkungsgesetzes (s. d.). Derjenige Anteil des Stoffes, der zerfallen ist, dividiert durch die Gesamtmenge, ist der Dissoziationsgrad; der Ausdruck hat nur Sinn für Zerfallsreaktionen in homogenen Systemen; sind von 100 *Mol.* (oder Gewichtsteilen) des Stoffes 100α *Mol.* (oder Gewichtsteile) zerfallen, so ist α der Dissoziationsgrad.

Der Dissoziationsvorgang kann sich in homogenen oder heterogenen Systemen abspielen. Er kann in einem einfachen Zerfall bestehen oder in einem solchen mit gleichzeitigen Änderungen der Zerfallsprodukte, die rein chemischer Natur sein oder unter Mitwirkung elektrischer Kräfte und Erscheinungen eintreten können. Er kann eine Vermehrung der Molekülzahl mit sich bringen, oder es kann die Molekülzahl dieselbe bleiben. Ist der Zerfall mit einer Volumzunahme des Systems verbunden, so hat nach dem Prinzip von LE CHATELIER erhöhter Druck eine den Zerfall vermindernde Wirkung; tritt keine Volumzunahme ein, so ist der Druck ohne Einfluß. Wie bei jeder dem Massenwirkungsgesetz gehorchenden Reaktion muß der Massenwirkungsformel gemäß die Zufügung eines oder mehrerer Zerfallsprodukte den Zerfall zurückdrängen. — Nicht selten überlagern sich mehrere Dissoziationsvorgänge, man spricht dann wohl von einer stufenweisen Dissoziation.

Obige Definition der „Dissoziation" sei an einigen wichtigen Dissoziationsvorgängen erläutert. Alle aus gleichartigen Atomen zusammengesetzten Moleküle unterliegen dem Zerfall, meist erst bei hohen Temperaturen zu merkbarem Grade. Nachgewiesen ist er z. B. bei $J_2 \rightleftharpoons J + J$, desgleichen bei Cl_2, Br_2 u. s. w.; Cl_2 verhält sich bis 1200° noch normal, befinden sich bei Atmosphärendruck $2 \times 35{,}5\,g$ in $22{,}4\,(1 + 0{,}00367\,t)\,l$, bei 1400° beginnt der Zerfall; J_2 ist schon bei 800° merklich dissoziiert. N_2, das bei 1700° noch normal ist, ferner H_2 und O_2 zerfallen bei genügend hoher Temperatur sicherlich auch merklich; in inhomogenen Systemen, bei H_2 z. B. in Gegenwart von Metallen, die es lösen, ist dies sicher nachgewiesen. Schwefel ist ein Beispiel für stufenweise Dissoziation, S_8 geht über S_6 und S_2 schließlich zu S über. Anzuschließen wäre hier die Dissoziation polymerer Verbindungen, wie z. B. in flüssigem Wasser der Polymerisationsgrad durch Temperaturerhöhung kleiner wird, bei Verdampfung die Dissoziation noch weiter fortschreitet.

Über die Dissoziation von Ammoniak bei höheren Temperaturen s. Bd. I, 386.

Erwärmt man Wasserdampf auf hohe Temperaturen, so wird auch der Zerfall in seine Bestandteile merklich:



$$2\,H_2O \rightleftharpoons 2\,H_2 + O_2; \qquad k[H_2O]^2 = [H_2]^2 \cdot [O_2].$$

k ist die Dissoziationskonstante der thermischen Wasserdissoziation; die geklammerten Symbole bedeuten die aktive Masse (Konzentrationen, Drucke). Hier wie bei dem Zerfall:



$$2\,CO_2 \rightleftharpoons 2\,CO + O_2; \qquad k\,[CO_2]^2 = [CO]^2 \cdot [O_2]$$

und mehr noch bei



$$2\,NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3\,H_2; \qquad k\,[NH_3]^2 = [N_2] \cdot [H_2]^3$$

nimmt die Molekelzahl und mit ihr bei konstant gehaltenem Druck das Volumen, bei konstantem Volumen der Druck zu, folglich wird erhöhter Druck die Dissoziation zurückdämmen bzw. die Bildung begünstigen. Dagegen hat der Druck auf den Zerfall



$$2\,HJ = J_2 + H_2; \qquad k\,[HJ]^2 = [J_2] \cdot [H_2]$$

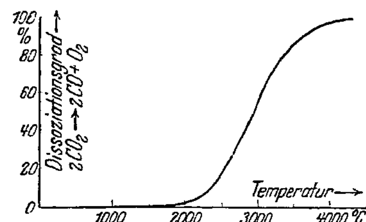


Abb. 229. Zerfall der Kohlensäure.

keinen Einfluß. Die Dissoziationskonstante k hängt weder von der Menge noch auch von der Konzentration der Reaktionsteilnehmer ab, sondern nur von der Temperatur, meist in einer in Abb. 229 schematisch skizzierten Form. Bei tiefen Temperaturen ist der Zerfall unmeßbar, in einem mittleren dem Stoff eigentümlichen Temperaturgebiet meßbar, bei hohen Temperaturen sich asymptotisch der Vollständigkeit nähernd, also wieder unmeßbar werdend. Die Kurve verschiebt sich, wenn der Druck den obenerwähnten Einfluß hat, bei höheren Drucken nach höheren Temperaturen hin.

Für die Reaktion $2\,NO_2 \rightleftharpoons 2\,NO + O_2$ ist der Zerfall bei 600° schon fast vollständig, für HJ ist er bei 80° schon meßbar, für CO_2 liegt das meßbare Gebiet zwischen 1400° und 4000° (bei 1 *Atm.*), für H_2O beginnt es bei etwa 1500°. Indifferente Gase haben auf derartige Zerfallsreaktionen keinen Einfluß, es sei denn, daß durch ihre Zugaben das Gasvolumen vergrößert, d. h. die Dichte der Reaktionsteilnehmer erniedrigt wird.

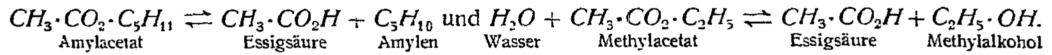
Als Beispiel für einen Dissoziationsvorgang im heterogenen System nennen wir die technisch-wichtige Kalkbrennerei:



$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO - CO_2; \qquad k' = [CO_2].$$

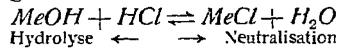
Da die aktive Masse der festen Stoffe $CaCO_3$ und CaO konstant ist (bei der Gleichung in die Konstante k' einbezogen), so hat der Druck des mit den festen Stoffen im Gleichgewicht befindlichen Gases bei bestimmter Temperatur eine bestimmte Größe. Diesen Druck nennt man auch Dissoziationsspannung des Kalksteins, vergleichbar der Dampfspannung verdampfender Flüssigkeiten. Er wird meßbar bei 500°, erreicht bei 800° schon 1 *Atm.* Zu dieser Gruppe der Dissoziationsvorgänge gehören auch die Spannungen, mit denen das H_2O aus mit Wasser krystallisierten Stoffen herausgeht, der Zerfall von Hydroxyden in Oxyd und Wasser u. a. m.

Eine andere Gruppe von Dissoziationserscheinungen umfaßt diejenigen, von denen Stoffe betroffen werden, die in einem Lösungsmittel gelöst sind, ohne oder mit Beteiligung des letzteren, z. B. der Esterzerfall:



$$\underset{\text{Amylacetat}}{CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}} \rightleftharpoons \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3 \cdot CO_2H} + \underset{\text{Amylen}}{C_5H_{10}} \text{ und } \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Methylacetat}}{CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5} \rightleftharpoons \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3 \cdot CO_2H} + \underset{\text{Methylalkohol}}{C_2H_5 \cdot OH}.$$

Diese letzte und andere Aufspaltungen von Salzen oder salzartigen Verbindungen unter gleichzeitiger Aufspaltung des Wassers (zwei gekoppelte Dissoziationen) rechnet man in vielen Lehrbüchern nicht zu den eigentlichen Dissoziationen, in erweitertem Sinne unterliegen sie aber diesem Begriff zweifellos. Dazu gehört die hydrolytische Dissoziation (auch Hydrolyse genannt) von Salzen in wässeriger Lösung (Alkoholyse in alkoholischer u. s. w.); die Hydrolyse ist eine der wichtigsten Erscheinungen der Chemie; sie ist die Umkehrung der Neutralisation (*Me* bedeutet Metall):



$$MeOH + HCl \rightleftharpoons MeCl + H_2O$$

Hydrolyse ⟵ ⟶ Neutralisation

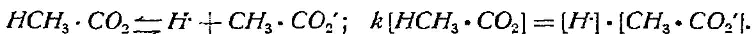
oder, in Ionenform geschrieben, $Me^{\cdot} + OH' + H^{\cdot} + Cl' \rightleftharpoons Me^{\cdot} + Cl' + H_2O$, d. h. $H^{\cdot} + OH' \rightleftharpoons H_2O$. Sie ist also eng verknüpft mit der elektrolytischen Dissoziation des Wassers, verläuft wie diese nicht vollständig, also tut dies auch nicht die Neutralisation, und gehorcht einer Massenwirkungsformel, in der die elektrolytischen Dissoziationskonstanten von Base, Säure und Salz, sowie diejenige des Wassers, $k_w = [H^{\cdot}][OH'] = 10^{-14}$ bei 18°, enthalten sind. Die Tendenz der Salze, hydrolytisch gespalten zu werden, ist umso größer, je schwächer Säure oder Base oder beide sind, aus denen das Salz entstanden gedacht werden kann; das ergibt sich ohne weiteres aus der Zusammenstellung der Gleichgewichtsformel aller beteiligten Stoffe. Salze von starken Basen und Säuren wie $NaCl$ sind unmerkbar hydrolysiert, $NaCH_3 \cdot CO_2$ in 0,1 n-Lösung zu 0,008%, Salze wie Eisen- und Aluminiumacetat u. s. w. sehr weitgehend. Da sich das Wasser an der Reaktion beteiligt, tritt seine Konzentration in die Gleichgewichtsgleichung ein, und es folgt aus ihr, daß die Hydrolyse mit der Verdünnung zunimmt. Auch Verbindungen wie Cl_2 unterliegen der Hydrolyse:



$$Cl_2 + H_2O \rightarrow ClOH + HCl.$$

Andere mit der Hydrolyse zusammenhängende chemische Vorgänge sind: Entweichen von CO_2 aus Carbonatlösungen, von NH_3 aus Ammoniumsalzlösungen, Geruch des KCN nach Blausäure und vieles andere mehr.

Bei den soeben genannten Dissoziationsreaktionen beteiligte sich schon eine andere Art der Dissoziation, die elektrolytische Dissoziation von Salzen, Basen und Säuren in Ionen. Während bei den vorigen eine elektrische Umladung, d. h. ein Austausch von Elektronen, nur als Begleiterscheinung auftrat, ist er hier das Charakteristicum:



$$HCH_3 \cdot CO_2 \rightleftharpoons H^{\cdot} + CH_3 \cdot CO_2'; \quad k[HCH_3 \cdot CO_2] = [H^{\cdot}] \cdot [CH_3 \cdot CO_2'].$$

Während bei dem Zerfall von HJ in Gasform die die beiden Atome zusammenhaltenden Valenzkräfte durch Erhöhung der Temperatur geschwächt werden, geschieht es in Lösung durch Änderung der Verteilung der Elektronen



$$HJ \rightarrow H + J; \qquad H^{\cdot} = H - \ominus, \qquad J' = J + \ominus; \qquad HJ \rightleftharpoons H^{\cdot} + J'.$$

H. Danneel.

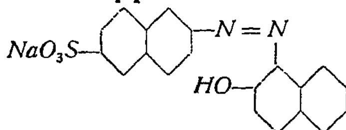
Diuretin (*Knoll*), Theobrominnatrium-Natriumsalicylat, hergestellt nach *D. R. P.* 340 744 durch Lösen von Theobromin und Natriumsalicylat in 4%iger Natronlauge unter Zugabe von Salicylsäure bis zur neutralen Reaktion. Krystallinisches Pulver, löslich in Wasser. Tabletten und Ampullen zu intravenöser Injektion. Anwendung als diuresefördern des Mittel bei Herz- und Nierenerkrankungen. *Dohrn.*

Dividivi s. Gerbstoffe.

Dolomit ist Calciummagnesiumcarbonat; s. Magnesiumverbindungen.

Doloresum (Kyffhäuser Laboratorium, Frankenhausen i. Th.), Salbe oder Öl, Methylsalicylat, Allylsenföl und Chloroform enthaltend. Zum Einreiben bei Neuralgien und Rheumatismus. *Dohrn.*

Doppelbrillantscharlach G (*I. G., Levinstein*), 1882 von Prinz erfunden, ist der saure Azofarbstoff aus 2-Naphthylamin-6-sulfosäure und β-Naphthol. *D. R. P.* 22547 (*Friedländer* **1**, 414). Rotbraunes Pulver, färbt ein Scharlach auf Wolle und Seide. Die Marke RR ist gut alkali- und schwefelecht. *Ristenpart.*



Doppelfarbendruck (Doppeltonfarbendruck, Dittochromotypie) s. Reproduktionsverfahren.

Dormalgin (*Riedel*), Kombination von sekundärer Butyl-β-brompropenylbarbitursäure (Pernocton) mit Pyramidon (1 : 3), in Wasser wenig löslich. Anwendung als schmerzstillendes Mittel, per os, intramuskulär, subcutan, rectal. Tabletten zu 0,2 *g*.
Dohrn.

Dowsongas s. Kraftgas.

Drahtglas s. Glas.

Draperieblau BF und RF (*Ciba*) entsprechen Tuchlichtblau BF und RF (*Ciba*).

Drehung, optische. Einige Substanzen haben die besondere Eigenschaft, die Polarisationsebene des Lichtes zu drehen. Wie VAN'T HOFF und LE BEL 1874 gezeigt haben, enthalten diese „optisch aktiven" Substanzen ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome, d. h. solche, die mit ihren 4 Valenzen 4 verschiedene Atome oder Atomgruppen gebunden halten. Auch asymmetrische Stickstoff- und Schwefelatome können einer Verbindung optische Aktivität verleihen. Außer von der Sonderart der betreffenden Substanz hängt der Grad der Drehung von der Konzentration, der Temperatur und der betreffenden Lichtart ab. Das spezifische Drehungsvermögen einer Substanz $[\alpha]$ ist der für eine bestimmte Wellenlänge (z. B. die Natriumlinie *D*) bei einer bestimmten Temperatur (z. B. 20°) gemessene Drehungswinkel, umgerechnet auf die Konzentration 1 (in Grammen auf 1 cm^3) und die Länge 1 der durchstrahlten Schicht (in Dezimetern). Wenn α der bei der Konzentration c und der Länge l beobachtete Drehungswinkel ist, so wird demgemäß

$$[\alpha]^{D}_{20} = \frac{\alpha}{l \cdot c}.$$

Das Produkt aus spezifischem Drehungsvermögen und *Mol.-Gew.* nennt man molekulares Drehungsvermögen.

Wenn für eine Lösung der Zusammenhang zwischen Drehungswinkel und Konzentration bekannt ist, so kann man durch die Messung des Drehungswinkels im Polarisationsapparat die unbekannte Konzentration der betreffenden optisch aktiven Substanz ermitteln. So verfährt man bekanntlich in der Zuckerindustrie, um den Gehalt von Zuckerlösungen zu bestimmen.

Im magnetischen Felde drehen alle Substanzen die Polarisationsebene. *K. Arndt.*

Dreifarbendruck s. Reproduktionsverfahren.

Dreifarbenphotographie s. Photographie.

Drittelsilber, auch als Tiers-Argent bezeichnet, ist eine Legierung aus 66,6% Aluminium und 33,3% Silber. *E. H. Schulz.*

Drogen ist die Bezeichnung für gewisse Rohstoffe des Pflanzen- und Tierreichs, welche zu arzneilichen oder technischen Zwecken Verwendung finden. Die Umgrenzung des Begriffs „Droge" ist nicht scharf, da manche als Arzneimittel verwendeten Rohstoffe gleichzeitig zu technischen oder Küchenzwecken dienen, so beispielsweise viele Gewürze, Farbstoffe, Gerbstoffe u. s. w., andererseits aber gewisse, in der Arzneikunde nicht verwendete Stoffe ebenfalls aus dem Drogenhandel bezogen werden können bzw. mit diesem eng verbunden sind. In England, im britischen Kolonialreiche und in Amerika umfaßt man mit dem Namen „Drogen" meist sämtliche in der Pharmazie gebräuchlichen Stoffe, also auch die Chemikalien; wir beschränken uns hier auf die pharmazeutisch verwendeten Drogen des Pflanzen- und Tierreichs sowie einige andere.

Die Abstammung des Wortes „Droge" ist noch nicht geklärt. Man hält es vielfach für wahrscheinlich, daß es mit dem Stamme des Wortes „trocken" in Verbindung steht, da die Drogen fast ausschließlich in getrocknetem Zustande zur Verwendung gelangen; doch wird auch diese Abstammung neuerdings bezweifelt.

Die Herkunft der Drogen ist nicht eng begrenzt, da sich an der Lieferung von Drogen fast alle Länder der Erde beteiligen, welche eine Vegetation aufweisen. TSCHIRCH unterscheidet

folgende geographische Drogenreiche: 1. Das mitteleuropäische, welches uns die Hauptmenge unserer Medizinalpflanzen liefert, unter denen als besonders wichtig zu nennen sind: Aconit, Belladonna, Digitalis, Enzian, Wurmfarn, Minze, Angelica, Levisticum, Senf, Lein, Fenchel, Kümmel. 2. Das nordische Drogenreich (Nordeuropa, Asien, Rußland) mit den Teearten, Lycopodium, Agaricus. 3. Das mediterrane Drogenreich, umfassend die Mittelmeerländer, mit Opium, Styrax, Mastix, Rosenöl, Galläpfeln. 4. Das nordafrikanische Drogenreich (Senegambien, Kordofan, Abessinien) mit Gummi arabicum, Senna, Koso, Sandarak. 5. Das zentralafrikanische Drogenreich mit Strophanthus, Kopal, Cola, Kalabarbohne, Colombowurzel und Gewürzen. 6. Das südafrikanische Drogenreich (Kapländer) mit Aloe, Buccoblättern, Panna. 7. Das nordostafrikanisch-arabisch-persische Drogenreich mit Asa foetida, Galbanum, Ammoniacum, Myrrhe, Weihrauch, Mekkabalsam. 8. Das südasiatische Drogenreich mit Ingwer, Galgant, Zedoaria, Cardamomen, Muskatnuß, Nelke, Pfeffer, Zimt, Cocos, Chinarinde, Kamala, Brechnuß, indischem Hanf, Campher, Guttapercha. 9. Das chinesisch-japanische Drogenreich mit Campher, Aconit, Pfefferminzöl. 10. Das mittelamerikanische Drogenreich mit Kakao, Peru- und Tolubalsam, Sarsaparilla, Sabadilla, Cascarilla, Quassia, Guajac, Jalape, Campecheholz. 11. Das nordamerikanische Drogenreich mit Hydrastis, Gelsemium, Hamamelis, Lobelia, Podophyllum, Sassafras, Senega, Cascara Sagrada, Kolophonium, Canada-Balsam, Carageen. 12. Das südamerikanische Drogenreich mit Kautschuk, Curare, Guarana, Condurango, Matico, Copaivabalsam, Quassia, Ipecacuanha, Mate, Jaborandi, Carnaubawachs, Fernambuk, Spilanthes, Quebracho, Chinarinde, Ratanhia. 13. Das australisch-neuseeländische Drogenreich mit Eucalyptus, Acaroid, Dammarharz.

Bei der Kultur der Arzneipflanzen hat man in erster Linie die Versorgung der Pharmazie mit solchen Drogen im Auge, welche zwar auch von wildwachsenden Pflanzen abstammen, deren Einsammeln sich aber nicht der darauf verwendeten Mühe und Zeit verlohnt, oder welche die unberührte Natur nicht in hinreichender Menge hergibt. Es wird damit zugleich der Zweck einer Anreicherung der wirksamen Substanzen in der Pflanze verbunden, was sowohl durch Auswahl der besten natürlichen Bedingungen als auch durch besondere Düngungsarten, durch Kreuzung, Oculierung, Pfropfung u. s. w. erreicht wird. Einen der größten Erfolge haben diese Kulturbestrebungen bei der Chinarinde erzielt. Bald nach der Einführung des Chinins in die Therapie wurde dieses Alkaloid derartig zum Allheilmittel, daß nicht genug des kostbaren Stoffes erzeugt werden konnte, indem die Zufuhr der Chinarinden infolge der in Südamerika betriebenen Ausraubung der Wälder nicht mehr ausreichte. Erst Jahrzehnte später wurde von den Holländern auf Java, von den Engländern in Vorderindien die Kultur der Cinchonen aufgenommen und liefert jetzt Rinden mit einem Chiningehalt von 12% und darüber (s. auch Chinaalkaloide, Bd. **III**, 183). Der bei weitem größte Teil der produzierten Chinarinden dient zur Darstellung von Alkaloiden. Dem Zwecke der Isolierung einzelner Pflanzenbestandteile sind auch viele andere Kulturen gewidmet. So besitzt die Firma SCHIMMEL & CO. in Miltitz bei Leipzig ausgedehnte Kulturen von Pflanzen, die zur Herstellung ätherischer Öle dienen. Hierher gehören ferner die Kulturen der duftenden Blütenpflanzen in Grasse in Südfrankreich, die Rosenkulturen in Bulgarien, die Pfefferminzkulturen in England und Japan u. s. w. Zur direkten Verwendung als Arzneidrogen werden viele Kräuter in Thüringen angebaut, in Belgien wird Baldrian, in Turkestan, Spanien und Italien Süßholz, in Kleinasien behufs Opiumgewinnung Mohn gebaut u. s. w. Die Bestrebungen zur Akklimatisation von Arzneipflanzen gewinnen neuerdings mehr und mehr an Interesse; das bedeutendste, diesen Versuchen dienende Institut ist ein von der österreichischen Regierung angelegter Versuchsgarten in Korneuburg bei Wien. Von bemerkenswerten Erfolgen sind endlich die Akklimatisationsversuche von Arzneigewächsen in den Kolonien gekrönt worden, bei denen die europäischen botanischen Gärten durch Zucht und Übermittlung von Pflanzen und Stecklingen eine vermittelnde Rolle spielen.

Die Ernte bzw. das Einsammeln der Drogen hat in derjenigen Vegetationsperiode zu erfolgen, in welcher die Pflanzen bzw. die zu erntenden Pflanzenteile den größten Gehalt an wirksamen Bestandteilen besitzen. Manche Kräuter und Blätter sind daher zur Zeit der Blüte der Pflanzen zu sammeln, andere vor der Blüte. Gewisse Blätter besitzen den größten Gehalt an wirksamen Bestandteilen im ersten, andere erst im zweiten Lebensjahre der Pflanze. Manche Wurzeln müssen im Herbst, andere im Winter oder im Frühjahr gegraben werden. Im allgemeinen

gilt die Regel, daß die Ernte vor der Entleerung der betreffenden Organe von ihren Reservestoffen zu erfolgen hat, daß man also unterirdische Pflanzenteile nach Abschluß einer Vegetationsperiode oder noch vor Beginn einer neuen sammeln soll, Blätter kurz vor der Blütezeit der Pflanze. Für die Erntezeit der verschiedenen Drogen existieren sog. „Sammelkalender". Die Ernte soll bei trockenem Wetter und das Trocknen soll in dünner Schicht, möglichst rasch und unter Ausschluß direkten Sonnenlichts vorgenommen werden, damit der Droge ihre wirksamen Bestandteile erhalten bleiben. Es sind auch künstliche Trockenanlagen im Gebrauch, in denen das Material, ähnlich wie in der chemischen Industrie, einem Luftstrome von etwa 40° ausgesetzt wird. Manche Drogen, so beispielsweise Curcuma und Orchideenknollen, müssen vor dem Trocknen gebrüht werden; Wurzelstöcke, Knollen, wie überhaupt kompakte Drogen werden zweckmäßig auf Schnüre gereiht der Luft ausgesetzt, u. zw. vielfach in gespaltenem Zustande. Manche Wurzeln, Rhizome und ähnliche Pflanzenteile, werden vor dem Trocknen geschält (mundiert), um ihnen ein schöneres Aussehen zu geben; doch ist man von diesem Brauche mehr und mehr abgekommen, weil vielfach gerade in der Rinde die wirksamen Substanzen enthalten sind.

Beim Trocknen gehen in den Pflanzen vielfach tiefgreifende Veränderungen vor sich. Manche verlieren dabei an Wirksamkeit und werden deshalb besser in frischem Zustande verwendet, so besonders in der Homöopathie, welche viele ihrer Präparate aus frischen Pflanzenteilen herstellen läßt. Bei anderen Drogen dagegen findet die Bildung bzw. Anreicherung wirksamer Bestandteile erst beim Trocknen statt, so beim Baldrian und bei der Iriswurzel, bei denen der charakteristische Geruch erst nach dem Trocknen hervortritt. Bei vielen Pflanzen werden durch den Trockenprozeß gewisse scharfe Bestandteile zerstört, welche den Gebrauch in frischem Zustande unmöglich machen würden. Die natürliche Farbe der Pflanzen bleibt beim Trocknen selten in ursprünglicher Frische erhalten; in den meisten Fällen geht sie unter dem Einfluß gewisser natürlicher Fermente mehr oder weniger verloren.

Die Ausbeute der frisch geernteten Drogen an lufttrockener Substanz ist sehr verschieden. Wurzeln und Rhizome geben ungefähr 25—40%, Rinden 40—50%, Blätter 15—30%, ganze Kräuter 20—35%, Blüten 20—25% Ausbeute.

Bei der Aufbewahrung der Drogen hat man zu berücksichtigen, daß die Drogen einerseits unter dem Einfluß von Feuchtigkeit und direktem Tageslicht mit der Zeit ihrer wirksamen Bestandteile verlustig gehen, andererseits unter hermetischem Luftabschluß, falls sie nicht absolut lufttrocken sind, meist durch den Einfluß fermentativer Prozesse „dumpfig" werden. Man wird daher im allgemeinen gut tun, die große Menge der Vegetabilien in Fässern, Kästen und Büchsen aus Holz aufzubewahren, in denen ein gewisser, nicht übermäßiger Luftaustausch stattfinden kann. Gewisse andere Drogen werden dagegen zweckmäßiger in Blech- oder Glasgefäßen aufbewahrt, in denen sie von der Außenluft völlig abgeschlossen sind. Gegen Feuchtigkeit besonders empfindliche Drogen, wie Mutterkorn, Digitalisblätter u. a., bewahrt man zweckmäßig über Kalk in sog. Kalkkisten auf. In den meisten Drogen tritt übrigens mit der Zeit eine Selbstzersetzung der wirksamen Bestandteile ein, weshalb die Vorschrift gerechtfertigt erscheint, wonach besonders empfindliche Drogen nicht länger als eine gewisse Zeit aufbewahrt und dann durch frische ersetzt werden sollen.

Die Prüfung der Drogen geschieht nach den Angaben der Pharmakopöen auf Identität und, wo dies möglich ist, auch auf den Gehalt an wirksamen Bestandteilen. Zur Identitätsprüfung werden alle morphologischen und anatomischen Merkmale herangezogen, ebenso auch Geruch, Geschmack und Farbe, bei Harzen, Balsamen, Ölen auch die physikalischen Konstanten, wie *spez. Gew.*, *Schmelzp.*, *Kp*, optische Drehung u. s. w. Auch der Aschengehalt bildet ein wichtiges Charakteristicum. Bei Drogenpulvern, welche seitens der Großdrogenapparatur in sehr feinem Zustande hergestellt werden, ist auch die mikroskopische Untersuchung von größter Wichtigkeit.

In Anbetracht des Umstandes, daß gerade sehr wichtige Drogen, so beispielsweise Digitalis, sehr empfindlich sind und je nach ihrer geographischen Herkunft, Zeit und Art der Ernte, des

Trocknens und der Aufbewahrung in ihrer Wirksamkeit schwanken, hat man neuerdings auch die Physiologie zur Prüfung solcher Drogen herangezogen und bringt beispielsweise auf physiologischem Wege auf einen bestimmten Wirkungswert eingestellte Digitalisblätter in Verkehr.

Der Drogenhandel war bis vor verhältnismäßig kurzer Zeit an uralte Wege gebunden, die indessen in der Neuzeit infolge der Vervollkommnung der Verkehrsmittel vielfach eine Veränderung erfahren haben. Die Herkunft der Ware wird vielfach mit dem Namen des Ausfuhrhafens bezeichnet. So spricht man von Bombay-Macis, von Smyrna-Opium, von Honduras-Sarsaparilla u. s. w.

Die großen Zufuhren nach Europa werden in den Docks bzw. Speichern von London, Hamburg, Rotterdam, Antwerpen, Genua, Marseille, Lissabon, Triest und anderen Hafenstädten aufgespeichert, sortiert, mitunter auch gereinigt und entweder durch Kommissionäre oder freihändig an die Importfirmen verkauft oder verauktioniert, welche die Ware dann an die inländischen Drogengroßhandlungen weitergeben. Bei den Einfuhrartikeln wird der Wert der Verpackung dem Preise des Artikels zugeschlagen, und außerdem ist noch eine wirkliche oder Prozenttara gebräuchlich. In beiden Fällen ist die wirkliche Tara vielfach weit größer als angegeben, wodurch der Wert der Ware erheblich beeinflußt wird; doch läßt sich gegen diese handelsüblichen Gepflogenheiten rechtlich nichts einwenden.

Die Art der Verpackung ist dabei natürlich von Wichtigkeit. So werden beispielsweise Cocablätter von Bolivien und Huanoco stets in Ballen zu je 2 Ballots à 20 *kg* Inhalt versendet; Cusco-Cocablätter kommen in Ballen von 6 Ballots à 11 *kg* in den Handel. Canadischer, Copaiva- und Tolubalsam sind gewöhnlich in Kisten mit je 2 Blechkanistern à 18 *kg* verpackt, Tolubalsam auch in Kisten von 10 Dosen zu je 5 *kg*, Peru-Balsam auch in Kisten von 2 Kanistern à 25 *kg*. Die vielen harten Harze kommen je nach ihrer Zerbrechlichkeit in Kisten- oder Sackpackung in den Handel, wobei fast bei jeder Provenienz ganz abweichende Tarabestimmungen obwalten. Charakteristische Packungen sind ferner die folgenden: Cassia fistula, Körbe von 80 *kg* Inhalt, deren Höhe, etwa 2 *m*, deren Durchmesser, etwa 60–80 *cm*, den langen Röhren angepaßt ist. Pomeranzenschalen, eiförmige Matten mit netto 138 *kg* Inhalt. – Chinarinden: Die verschiedenen Provenienzen sind größtenteils in Ballen von 55 *kg* gepackt, nur echte Calisaya in Lederserronen von 30 *kg*. Kultivierte Calisaya- und Succirubrarinde, die vorzugsweise in langen Röhren gehandelt werden, packt man in Kisten von 30, 50 und 100 *kg*. Eine schon von großer Ferne erkennbare Umhüllung zeigt die Sarsaparillawurzel von Honduras. Sie besteht aus ungegerbten Rinderhäuten, deren Behaarung nach außen gekehrt ist. Rhabarber kommt von China in mit Blech ausgelegten Kisten, die außen mit einfarbigem, auch bunt bezeichnetem Papier beklebt sind, in den Handel. Besondere Merkmale weisen die Packungen vieler ätherischer und fetter Öle auf. Von Amerika kommt Pfefferminzöl, Marke Hotchkiss, in Kisten zu je 18 Flaschen à etwa 600 *g*, Marke Todd in Kisten zu je 3 Kanistern à 20 Pfund (englisch) in den Handel. Japan verpackt sowohl das flüssige wie das krystallisierte Öl in Kisten zu je 12 Kannen à 5 Pfund (englisch). Von Ostindien kommt Geraniumöl in Blechtrommeln von verschiedener Größe, auch in Kisten zu 2 Kanistern à 18 *kg*. In dieser Art Packung kommt auch Eucalyptusöl aus Australien. Es entspricht dies immer dem englischen Gewicht von 40 Pfund, welches man auch noch bei fast allen von Asien kommenden Ölen, mit Ausnahme der wertvolleren, vertreten findet. Rußland sendet Anisöl nur in Kisten von 6 Kanistern à 1 Pud = etwa 16 *kg*. Die Essenzen Siziliens kommen in sorgfältig gearbeiteten Kupferramièren von 12½, 25 und 50 *kg* Inhalt, welche, obwohl ziemlich wertvoll, stets inklusive gehandelt werden. Eine sehr charakteristische Packung zeigt das bulgarische Rosenöl. Sie besteht aus runden, flachen, nahtlosen Weißmetallflaschen zu je ½ bzw. 1 *kg* Inhalt, welche in eine starke, weiße Filzumhüllung eingenäht sind, deren Nähte durch grüne Siegel verschlossen sind. Die von China kommenden Moschusbeutel werden sämtlich in einem Catti (= etwa 300 *g*) verpackt. Dieses besteht aus einer mit Bleifolie ausgelegten Kiste, welche von einem gut geflochtenen Bastkorb umschlossen ist, der als Sicherung ein eigenartiges Vorlegeschloß trägt. Ein anderer tierischer Stoff, das Zibet, eine salbenartige Masse, wird in Kuhhörnern von 500–800 *g* Inhalt versendet. Campher kommt in kreisrunden, schüsselförmigen „Broten" in den Handel.

Systematik. Eine einfache Art der Einteilung der Drogen ist die nach den Namen der Stammpflanzen, wie diese im Alphabet aufeinanderfolgen. Manche Schriftsteller teilen die Drogen dagegen nach einem der natürlichen Pflanzensysteme ein, von denen das ENGLERsche augenblicklich im Vordergrunde des Interesses steht. Andere Autoren legen ihrer Einteilung die medizinischen Eigenschaften der Drogen zugrunde, andere die chemischen. Die schwer durchführbare Einteilung nach chemischen Gesichtspunkten liegt beispielsweise dem großen Handbuche der Pharmakognosie von A. TSCHIRCH zugrunde, wo die Gruppen der Alkaloiddrogen, Glucosiddrogen, Bitterstoffdrogen, Riechstoffdrogen, Farbstoffdrogen, Kohlehydratdrogen, Süßstoffdrogen, Tannindrogen, Fettdrogen und Harzdrogen gebildet werden.

Die der folgenden Aufstellung der Drogen zugrunde liegende Einteilung lehnt sich eng an die meist gebräuchliche nach großen morphologischen Klassen an, innerhalb deren die einzelnen Artikel alphabetisch geordnet sind, u. zw. nach ihren deutschen Namen, denen die im internationalen Verkehr gebräuchlichen lateinischen Bezeichnungen beigegeben sind. Es entspricht dies zum Teil auch der von vielen Pharmakopöen benutzten Einteilung.

In Anbetracht der Reichhaltigkeit des Stoffes können die einzelnen Drogen nur kurz abgehandelt werden, u. zw. hinsichtlich ihrer Abstammung und Heimat, morphologischen bzw. anatomischen Eigenschaften, chemischen Bestandteile und der Art ihrer Verwendung. Da in manchen Ländern bzw. Gegenden gewisse Drogen eine große Rolle spielen, welche anderswo nicht verwendet werden, und umgekehrt, ist damit zu rechnen, daß manche Droge vermißt, manche andere für überflüssig gehalten wird. Dies ist eben in der Natur des Gegenstandes begründet; jedenfalls ist bei der Auswahl nach reiflicher Überlegung verfahren worden. In den Beschreibungen wurden, wo es möglich war, die Angaben der neuesten Pharmakopöen benutzt, außerdem wurde hinter die Namen der im neuen Arzneibuch aufgeführten Drogen die Bezeichnung „*(D. A. 6)*" beigefügt. Hinsichtlich der Bestandteile der Drogen leistete MERCKS Index gute Dienste.

A. Drogen aus dem Pflanzenreiche.

1. Wurzeln (Radices), *Wurzelstöcke* (Rhizomata) und *Knollen* (Tubera).

a) Wurzeln.

Alantwurzel, Radix Helenii, von Inula Helenium L., einer südeuropäischen, in Thüringen kultivierten Composite. Die Droge besteht aus den gespaltenen, hornartigen, zähen, oft geschälten Wurzelstöcken und Wurzeln mit dünner Korkschicht, braunem Cambium und wenig charakteristischem Holzkörper. In diesem wie im Rindenteil große Sekretbehälter. Geruch und Geschmack aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Alantcampher, Alantsäure, Inulin, Schleim. — Anwendung: Als Expectorans und Diureticum.

Alkannawurzel, Radix Alcannae, von Anchusa tinctoria L., einer in den Mittelmeerländern, auch in Ungarn heimischen Asperifoliacee. Lange, zylindrische, etwas gedrehte, etwa 0,5 *cm* dicke Wurzel, von weicher, leicht abblätternder Rinde umgeben, die von dunkelviolettroter Farbe ist und beim Kauen den Speichel rot färbt. Das Holz ist weißlich, oft gespalten. Die Droge ist umso wertvoller, je weniger Holzteile sie aufweist. — Bestandteile: Ein in Wasser unlöslicher, in Alkohol und fetten Ölen löslicher, violettroter Farbstoff, das Alkannin. — Anwendung: Das Alkannin dient wie die Rinde selbst zum Färben von Fetten, fetten Ölen, alkoholischen Flüssigkeiten u. s. w. sowie zur Herstellung von Alkannapapier, das durch Säuren rot, durch Alkalien blau wird.

Angelicawurzel, Radix Angelicae (*D. A. 6*), getrocknete Wurzelstöcke und Wurzeln von Archangelica officinalis Hoffmann, die im Handel oft der Länge nach durchschnitten vorkommen, deren Wurzeln oft zu Zöpfen verflochten sind. Die Droge ist von rotbrauner bis graubrauner Farbe, längsfurchig höckerig, im Querschnitt unter der Lupe deutlich radial gestreift und im Holzkörper gelb oder grau gefärbt. Die Rinde ist schmutzig weiß; sie enthält schizogene Sekretgänge mit gelblich rötlichem Inhalt. Die Wurzel riecht stark würzig und schmeckt würzig und bitter. — Bestandteile: 0,35—1% ätherisches Öl, 6% Harz, 0,5% Angelicasäure, Hydrocaritin, Baldriansäure, Essigsäure u. s. w. — Anwendung: Als Stimulans und Stomachicum.

Baldrianwurzel, Radix Valerianae, von Valeriana officinalis L., einer europäischen, in Thüringen und Belgien kultivierten Valerianacee. Der bis 5 *cm* lange, bis 3 *cm* dicke, meist halbierte Wurzelstock zeigt oben hohle Stengelreste, unten 2—3 *mm* dicke, längsstreifige, brüchige, graubraune bis lichtgelbe Wurzeln. Geruch stark, eigenartig. Geschmack süßlich, würzig, etwas bitter, eigenartig. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Baldriansäure, ein Alkaloid Valerianin, Harz u. s. w. — Anwendung: Als beruhigendes, krampfstillendes und wurmtreibendes Mittel.

Bibernellwurzel, Radix Pimpinellae (*D. A. 6*) von Pimpinella saxifraga L. und Pimpinella magna L., europäischen, auch kultivierten Umbelliferen. Der derbe, mehrköpfige, gelblichgraue, fein geringelte und grobwarzige, häufig Stengelreste

tragende Wurzelstock geht in die bis 20 *cm* lange, bis 15 *mm* dicke, längsrunzelige Hauptwurzel über. In der Rinde zahlreiche Sekretgänge. Geruch würzig, Geschmack scharf. — Bestandteile: Ätherisches Öl. — Anwendung: Als Expectorans.

Blutwurzel, Radix Sanguinariae, von Sanguinaria canadensis L., einer nordamerikanischen Papaveracee. Fingerdickes, kurz brechendes, im Bruch wachsartig aussehendes, rot punktiertes oder rotbraun aussehendes Rhizom. — Bestandteile: Die Alkaloide Sanguinarin (Chelerythrin), Porphyrexin, Protopin, Homochelidonin, Puccin, ferner Sanguinarinsäure und rotes Harz. — Anwendung: Als Brech- und Purgiermittel, auch als Menstruationsmittel.

Brechwurzel, Radix Ipecacuanhae (*D. A. 6*) von Uragoga ipecacuanha Baillon, einer brasilianischen Rubiacee. Hin- und hergebogene, an den Enden verjüngte, gewöhnlich unverzweigte, bis 20 *cm* lange, durch Ringenwülste geringelte, fein längsgefurchte, graubraune Wurzel mit innen weißlicher bis hellgraubrauner Rinde, die ebenso dick oder dicker ist als der hellgelbe, harte, zähe, marklose Holzkörper. Sie löst sich leicht vom Holzkörper ab und bricht glatt. Geschmack unangenehm, eigenartig bitter. — Bestandteile: Die 3 Alkaloide Emetin, Cephaelin, Psychotrin und Ipecacuanhasäure. — Anwendung: Als Brechmittel und Expectorans.

Cichorienwurzel, Radix Cichorii, von Cichorium Intybus L., einer europäischen Composite, spindelförmige, früher medizinisch, jetzt nur noch zur Herstellung des den Namen „Cichorie" führenden Kaffeesurrogats verwendete Wurzel, die zu diesem Zwecke besonders in der Gegend von Magdeburg kultiviert wird. Die in frischem Zustande milchende Wurzel ist fleischig, getrocknet stark geschrumpft, außen braun; im Querschnitt zeigt sie als charakteristische Merkmale ein eckiges Mark, einen citronengelben Holzkörper, weiße Rinde und braunen Kork, in Rinde und Bast viele Milchsaftschläuche. Die getrockneten Quersegmente oder Streifen der Wurzeln kommen als sog. „Cichorienbrocken" in den Handel. Zum Zwecke der Bereitung des Kaffeesurrogats werden diese Brocken mit etwas Fett versehen, geröstet und gemahlen. — Bestandteile: 100 Tl. Cichorien enthalten nach KORNAUTH (durch KÖNIG, Nahrungsmittel) Wasser 7,16; in der Trockensubstanz: Rohfett 2,75, Zucker 11,79, Rohfaser 30,12, Wasserlösliches 63,81, Asche, in Wasser löslich 4,28, unlöslich 1,60%; in der Reinasche: Kali 36,90, Natron 10,07, Phosphorsäure 9,91, Schwefelsäure 10,97, Chlor 5,18, Kieselsäure 4,17%.

Colombowurzel, Radix Colombo (*D. A. 6*), von Jateorrhiza palmata Miers, einer ostindischen und ostafrikanischen Menispermacee. Die Droge besteht aus etwa 1 *cm* dicken Scheiben der Wurzeln, nicht des Wurzelstocks, von etwa 4—8 *cm* Durchmesser, mit grünlichem oder braunem, außen runzligem Periderm, etwa 5 *mm* breiter, citronengelber Rinde, schmalem, braunem Cambium und blassem Holzkörper. Mark fehlt. — Bestandteile: Ein Bitterstoff namens Colombin; Colombosäure, Gerbstoff. — Anwendung: Gegen Dysenterie und als Tonicum.

Eibischwurzel, Radix Althaeae (*D. A. 6.*) Die Droge besteht aus den geschälten Hauptwurzelzweigen und Nebenwurzeln von Althaea officinalis L., in Stücken bis 30 *cm* lang, bis 2 *cm* stark, längsfurchig, oft etwas gedreht und mit Narben von Wurzelfasern versehen. Sie stäubt beim Brechen, wobei der Bruch im Holz körnig, in der Rinde faserig ist. Der Holzkörper und die schmale Rinde sind im Querschnitt weißlich; beim Befeuchten mit Ammoniak färbt sich die Schnittfläche gelb. Im Parenchym des Holzes und der Rinde finden sich Schleimzellen, deren Inhalt beim Aufquellen der getrockneten Droge deutlich geschichtet erscheint. Die Eibischwurzel riecht schwach eigenartig und schmeckt schleimig. — Bestandteile: 37% Stärke, 35% Schleim, 2% Asparagin, 4—5% Asche. — Anwendung: Als reizmilderndes Mittel infolge ihres reichen Schleimgehaltes sehr geschätzt; ferner als Bindemittel bei der Zubereitung von Pillenmassen und zur Verhinderung eines zu schnellen Erhärtens von Gipsbrei nach Zusatz von 7% des Pulvers.

Engelwurzel, Radix Gentianae (*D. A. 6*), von Archangelica officinalis L., einer in Deutschland heimischen, auch kultivierten Umbellifere. Bis 5 *cm* dicker, noch Blattreste besitzender, schwammiger, nach unten verästelter, runzliger, innen breite Markstrahlen und viele Ölbehälter aufweisender Wurzelstock. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Angelicasäure, Baldriansäure, Äpfelsäure. — Anwendung: Als aromatisches Stomachicum.

Enzianwurzel, Radix Angelicae (*D. A. 6*), von Gentiana lutea L., G. pannonica und anderen G.-Arten mittel- und südeuropäischer Gentianeen. Bräunliche bis gelbbraune, bis 4 *cm* dicke, bis 60 *cm* lange, aromatisch riechende Wurzeln und Wurzelstöcke. Wurzelstock bisweilen durch Blatt- und Stengelreste beschopft, geringelt; Wurzeln längsrunzlig, Rinde bisweilen der Länge nach gespalten, glatt, leicht brechend, im Bruche gelblich bis gelbbraun. Der Querschnitt zeigt eine 2—3 *mm* dicke Rinde und einen hauptsächlich aus Parenchym bestehenden Holzkörper mit ölartigen Tropfen. — Bestandteile: Ein Glucosid Gentiopikrin sowie ein Xanthonderivat, das Gentianin (Gentianasäure). — Anwendung: Als Stomachicum, laxatives Tonicum, Fiebermittel und zur Likörfabrikation.

Gelsemium, Radix Gelsemii, von Gelsemium sempervirens Ait., einer im südlichen Nordamerika heimischen und dort angebauten Loganiacee. Bis 2 *cm* dicke Wurzelstöcke und Wurzeln, längsrunzlig, braun, mit dünner Rinde und gelblichem Holzkörper. Mark fehlt in den Wurzeln. — Bestandteile: Die beiden giftigen Alkaloide: krystallisiertes und amorphes Gelsemin; Gelseminsäure, Harz. — Anwendung: Gegen Neuralgien.

Ginsengwurzel, Radix Ginseng, von Panax quinquefolium, einer in Nordamerika, China und Japan kultivierten Araliacee. Bis 20 *cm* lange, rübenförmige, oft gabelige, weißliche bis rötliche, hornartig durchschimmernde Wurzel. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Harz und die nicht näher charakterisierten Stoffe Panacin und Panaquilon. — Anwendung: Als Stimulans und Aphrodisiacum.

Grießwurzel, Radix Pereirae, Pereira brava, von Chondodendron tomentosum R. et P., einer brasilianischen und peruanischen Menispermacee. — Bestandteile: Bebeerin, Buxin, Gerbstoff. — Anwendung: Als Diureticum und Fiebermittel.

Haselwurzel, Radix Asari, von Asarum europaeum L., einer europäischen Aristolochiacee. Fadenförmiger, verästelter, an der Unterseite bewurzelter Wurzelstock. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Asaron, Asarumcampher. — Anwendung: Als Brechmittel.

Hauhechelwurzel, Radix Ononidis (*D. A. 6*), von Ononis spinosa L., einer europäischen Papilionacee. Wurzelstock, der in eine 1—2 *cm* dicke, wenig verzweigte, braune, holzige, zähe, gedrehte, verbogene, oft der Länge nach geklüftete, faserig brechende, auf dem Querschnitt durch Ammoniak gelb werdende Hauptwurzel übergeht. Geschmack süßlich, kratzend. — Bestandteile: Ätherisches Öl, ein Glucosid Ononin, Gerbstoff. — Anwendung: Als Diureticum.

Ivarancusawurzel, Radix Ivarancusae, Vetiverwurzel, von Andropogon Ivarancusa Rxb., einer ostindischen Graminee. Dünne bräunliche Wurzeln mit großen Hohlräumen und Sekretzellen in der Rinde. Geruch angenehm aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Harz, Bitterstoff. — Anwendung: Zur Herstellung des aromatischen Vetiveröls, als schweißtreibendes Mittel.

Kawawurzel, Radix Kava-Kava, von Macropiper methysticum Miq., einer Piperacee der Südseeinseln. Große, verzweigte, mit Stengelresten versehene Wurzelstöcke mit dünnen Wurzeln. Grau, längsgestreift, im Bruch gelblichgrau und langfaserig, geruchlos, von süßlichem, etwas brennend gewürzigem Geschmack. Im Querschnitt charakteristische Harzzellen. — Bestandteile: Indifferentes Methysticin und Yangonin, Zucker, α- und β-Harz. — Anwendung: Als Anaestheticum der Harnwege, auch gegen Gonorrhöe.

Klettenwurzel, Radix Bardanae, von Lappa officinalis L., einer europäischen Composite. $^1/_2$—1 *cm* dicke, außen schwarzbraune, längsrunzelige, innen weiße, harte, geruchlose Wurzeln, die oft noch einen Stengelrest tragen. — Bestandteile: Inulin (?), ätherisches Öl, Bitterstoff. — Anwendung: Als Diureticum und zu kosmetischen Präparaten.

Knoblauchwurzel, Radix Allii sativi, von Allium sativum L., einer in Mitteleuropa heimischen Liliacee. Allium Schoenoprasum L. liefert Schnittlauch, Allium Cepa L. ist die Küchenzwiebel, Allium ascalonicum L. die Schalotte, Allium Porrum L. der Porree.

Krappwurzel, Färberröte, Radix Rubiae tinctorum, von Rubia tinctorum L., einer im Orient und im südlichen Europa heimischen Rubiacee. Bis 30 *mm* lange, etwa 12 *mm* dicke, gekrümmte, längsrunzelige, rotbraune Stücke mit leicht abblätterndem Periderm und sehr porösem Holzkörper. Der rote Zellsaft geht beim Trocknen in die Membranen über. — Bestandteile: Farbstoff (Rubiadinglucosid), Ruberythrinsäure, Rubichlorsäure, Erythrozym. — Anwendung: Als Farbstoff, auch als Diureticum und Tonicum (vgl. auch unter Farbstoffe, pflanzliche).

Liebstöckelwurzel, Radix Levistici (*D. A. 6*), von Levisticum officinale Koch, einer europäischen, in Thüringen kultivierten Umbellifere. Kurzer, hellgraubrauner, geringelter, bis 4 *cm* dicker Wurzelstock, oft mit Blattresten, in der Droge meist gespalten. Wurzeln längsrunzlig, oben geringelt. Rinde weißlich, dicker als das Holz, lückig, mit Sekretgängen. Geruch würzig, Geschmack scharf, süßlich, würzig. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Harz, Angelicasäure. — Anwendung: Als Diureticum.

Löwenzahn, Radix Taraxaci cum herba, von Taraxacum officinale L., einer europäischen Composite. Ganze Pflanze mit Wurzel. Diese spindelförmig, graubraun, längsrunzlig. Wurzelstock kurz, geringelt, Holzkörper gelb, porös, Bruch eben, Rinde mit Milchsaftschläuchen. Blätter einfach, lanzettlich, grob schrotsägeförmig, mit dreieckigem Endlappen. Blütenstandknospen auf langen hohlen Stielen. — Bestandteile: Ein Bitterstoff Taraxacin, Inulin, Zucker. — Anwendung: Als mildes Laxans und Tonicum, besonders bei Leberleiden.

Maiglöckchenwurzel, Radix Convallariae, von Convallaria majalis L., einer europäischen Liliacee. Kriechendes Rhizom mit Wurzeln. — Bestandteile: Die Glucoside Convallamarin und Convallarin sowie Bitterstoff. — Anwendung: Als Herzmittel und Tonicum.

Nelkenwurzel, Radix Caryophyllatae, von Geum urbanum, einer europäischen Rosacee. Fingerlanger, stark bewurzelter, mit Stengelresten und Schuppen besetzter harter, breite Markstrahlen und sternförmiges Mark aufweisender, scharf schmeckender, geruchloser Wurzelstock. — Bestandteile: Gerbstoff, Bitterstoff, nelkenartig riechendes Öl. — Anwendung: Als Tonicum und Adstringens.

Grüne Nieswurzel, Radix Hellebori, von Helleborus viridis L., einer mittel- und südeuropäischen Ranunculacee. Die Droge besteht aus den noch Blätter tragenden, schwarzbraunen, ästigen, stark bewurzelten Wurzelstöcken, deren Rinde doppelt so breit ist wie der Holzkörper. Wurzel mit deutlicher Endodermis, welche das diarche bis tetrarche Gefäßbündel umschließt. Geschmack scharf und bitter. — Bestandteile: Die Glucoside Helleborin und Helleborein, ätherisches Öl. — Anwendung: Als Herztonicum, Purgans und Menstruationsmittel.

Podophyllwurzel, Radix Podophylli, von Podophyllum Emodi Walch., einer im Himalaya und in Kaschmir heimischen Berberidee. Bis 1 *m* langer, knotiger, bewurzelter, in kleinen Stücken in den Handel kommender, bräunlicher Wurzelstock mit sprödem, glattem Bruch. — Bestandteile: Podophyllotoxin, Pikropodophyllin und Säuren. — Anwendung: Zur Darstellung des obige Bestandteile enthaltenden Podophyllins und als drastisches Abführmittel.

Ratanhiawurzel, Radix Ratanhiae (*D. A. 6*), von Krameria triandra Ruiz et Pavon, einer peruanischen und bolivianischen Krameriacee. Holzige, bis 3 *cm*

dicke, runde, harte Wurzel mit brauner, runzliger, oft schuppiger, rissiger Rinde und rötlichbraunem bis gelblichem Holze. — Bestandteile: Ratanhiagerbsäure. — Anwendung: Als Adstringens bei Diarrhöe und Blutungen, auch zu Mundwässern.

Rhapontikwurzel, Radix Rhapontici, von Rheum rhaponticum L., einer kleinasiatischen und sibirischen Polygonacee, eine ähnlich wie Rhabarber (s. d.) gebaute Wurzel. — Bestandteile: Rhabarberin, Rhapontin, Chrysophansäure, Rhabarberon, Gerbsäuren. Anwendung: Als Ersatz des Rhabarbers in der Veterinärmedizin.

Sarsaparillawurzel, Radix Sarsaparillae (*D. A. 6*), von einer mittelamerikanischen Smilaxart (Smilaceae). Meterlange, 3—5 *mm* dicke, bräunliche bis rötlichgelbe, beim Zerbrechen stäubende Wurzel mit etwa 1 *mm* dicker Rinde und gelblichem, ein weißes Mark umschließenden Zentralzylinder. Geschmack schleimig, kratzend. — Bestandteile: Saponin (Smilacin), Parillin, Sarsasaponin, Harz. — Anwendung: Als Diureticum, ferner bei Skrofulose und Syphilis.

Schlangenwurzel, Radix Actaeae (Cimicifugae) racemosae (Schwindsuchtswurzel, Klapperschlangenwurzel, Black snake root, Bugbane), von Actaea racemosa L., einer in Nordamerika heimischen Ranunculacee. Waagerechte, braune, etwas geringelte Wurzelstöcke und Äste, innen weiß, mit gekreuzten Gefäßbündeln im mittleren Holzgewebe und deutlicher Kernscheide im Rhizom. Geschmack scharf und bitter; Geruch eigenartig, stark. — Bestandteile: Ein harzartiger Stoff Cimicifugin (Macrotin), ätherisches Öl, Gerbstoff. — Anwendung: Wie Cimicifugin bei Rheumatismus, Neuralgie, Epilepsie, Wassersucht, Amenorrhöe.

Schlangenwurzel, virginische, Radix Serpentariae von Aristolochia Serpentaria L., einer nordamerikanischen Aristolochiacee. Rhizom oben mit Stengelresten, unten mit zahlreichen Wurzeln, mit brennroter, rissiger Rinde. Geruch baldrianartig, Geschmack scharf und gewürzig. — Bestandteile: Aristolochin, ätherisches Öl, Harz. — Anwendung: Als Diureticum und Tonicum.

Schwarzwurz, Radix Scorzonerae, von Scorzonera hispanica L., einer in Europa heimischen, als Gemüse angebauten Composite. Die Droge besteht aus dunkelbraunen, innen weißen, fingerdicken Stücken. — Bestandteile: Schleim, Stärke. — Anwendung: Als mildes Laxans und als Fiebermittel.

Seifenwurzel, weiße, Radix Saponariae alba (*D. A. 6*), von Gypsophila Struthium L., einer im Mittelmeergebiet angebauten Caryophyllacee. 10—20 *cm* lange, 1—4 *cm* dicke Stücke oder 1 *cm* dicke, gelbliche bis bräunliche Scheiben. Radix Saponariae rubra, rote Seifenwurzel, von Saponaria officinalis L., einer europäischen Caryophyllacee. 0,4—1 *cm* dicke, längsgestreifte, knotige, außen braune, innen im Rindenteil weiße, im Holzteile gelbliche Wurzelstücke. — Bestandteile: Saponin. — Anwendung: Als Waschmittel, Diureticum und Expectorans.

Senegawurzel, Radix Senegae (*D. A. 6*), von Polygala Senega L., einer nordamerikanischen Polygalacee. Kurzer Wurzelstock, oben mit Stengelresten, unten mit der bis 20 *cm* langen, bis 8 *mm* dicken, graugelben, nicht oder wenig verzweigten Hauptwurzel. Wurzel und Äste gedreht, auf der Innenseite der Krümmung gekielt, auf der Außenseite mit Querwülsten. Bruch des Holzes uneben, der der Rinde hornartig. Geruch schwach, eigenartig. Geschmack kratzend. — Bestandteile: Senegin und Polygalasäure, beides Saponine. — Anwendung: Als Expectorans und Diureticum.

Scammoniawurzel, Radix Scammoniae, von Convolvulus Scammonia L., einer kleinasiatischen Convolvulacee. Bräunlichgraue, 5—7 *cm* dicke, holzige Stücke mit rissiger Rinde und faserigem Holzzylinder. Geruch schwach, Geschmack jalapinartig. — Bestandteile: Ein Glucosid, Jalapin, Harz. — Anwendung: Als drastisches Abführmittel.

Süßholzwurzel, Radix Liquiritiae (*D. A. 6*), von Glycyrrhiza glabra L., einer in Rußland kultivierten Papilionacee. Die Droge besteht aus den geschälten

Wurzeln und Ausläufern. Wurzel meist unverzweigt, bis über 1 *m* lang, bis 4 *cm* dick, spindelförmig, oben oft keulig. Ausläufer walzenförmig. Beide hellgelb, zähe, faserig. Der Querschnitt zeigt eine hellgelbe, bis 4 *mm* dicke Rinde und gelbes Holz. Geschmack süß. — Bestandteile: Glycyrrhizin, Harz, Asparagin, Zucker. — Anwendung: Zur Darstellung von Glycyrrhizin und pharmazeutischen Präparaten.

Zaunrübe, Radix Bryoniae, von Bryonia alba L. und B. dioica Jacq., einer europäischen Cucurbitacee. Die Droge bildet in Scheiben geschnittene, geschrumpfte, schwammige Stücke. — Bestandteile: Das Glucosid Bryonin und ein Harz, Bryoresin. — Anwendung: Als drastisches Brech- und Purgiermittel.

b) Wurzelstöcke.

Chinawurzel (Pockenwurzel), Rhizoma Chinae, von Smilax China L., einer chinesischen Smilacee. Unregelmäßige, braune Knollen, meist von der Rinde befreit. — Bestandteile: Ein krystallisierbarer Stoff, Smilacin und Harz. — Anwendung: Als Diureticum, Antisyphiliticum und Aphrodisiacum.

Curcumawurzel, Rhizoma Curcumae, von Curcuma longa, einer chinesischen und ostindischen Zingiberacee. Die in Wasser gekochten und dann getrockneten, hornartigen, gelben, fingerförmigen Rhizomstücke (Curcuma longa) bzw. runden Knollen (C. rotunda), oft halbiert oder in Querscheiben, außen grau, innen gelbrot. Geruch und Geschmack aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Stärke und Farbstoff (Curcumin). — Anwendung: Als Färbemittel und Gewürz (vgl. auch Bd. **III**, 468 und Farbstoffe, pflanzliche).

Derriswurzel, Derris elliptica Benth., eine auf Java und in den malaiischen Inseln heimische Schlingpflanze aus der Gruppe der Dalbergieae, Papilionacee. — Bestandteile: Derrid, stark giftige Substanz. — Anwendung: Dient als Pfeilgift, zum Vertilgen von Insekten und Raupen und neuerdings zur Herstellung von Viehwaschmitteln (*Chemische Ind.* **49**, 1113 [1926]).

Farnwurzel, Rhizoma Filicis (*D. A. 6*), von Aspidium filix mas L., einer europäischen Polypodiacee. Etwa 10—30 *cm* langer, 1—2 *cm* dicker, brauner Wurzelstock mit den Blattbasen und Spreuschuppen. Der vielkantige, grünliche, poröse Querschnitt zeigt 8—10 Leitbündel. Geruch schwach, Geschmack süßlich und kratzend. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Filixsäure. — Anwendung: Als Wurmmittel.

Galgantwurzel, Rhizoma Galangae (*D.A.6*), von Alpinia officinarum Hance, einer chinesischen Scitaminee. 5—6 *cm* lange, rotbraune, 1—2 *cm* dicke, bisweilen verzweigte, mit Narben und Resten von Stengeln und Wurzeln besetzte, im Bruch faserige und hellrotbraune Stücke. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Harz, Campherid. — Anwendung: Als Gewürz und zur Likörfabrikation.

Hydrastiswurzel, Rhizoma Hydrastis canadensis (*D. A. 6*), von Hydrastis canadensis L., einer nordamerikanischen Ranunculacee. Dunkelbraunes, innen grünlichgelbes oder graugelbes Rhizom, 5—8 *mm* dick, bis 6 *cm* lang, gebogen, bisweilen verzweigt, bisweilen knollig verdickt, geringelt, längsrunzlig, hart, mit Stengelresten und etwa 1 *mm* dicken Wurzeln besetzt. — Bestandteile: Etwa 2,5% Hydrastin, ferner Berberin und Canadin. — Anwendung: Bei Gebärmutterblutungen.

Ingwerwurzel, Rhizoma Zingiberis (*D. A. 6*), von Zingiber officinale Rosc., einer südasiatischen, westindischen und afrikanischen Zingiberacee. In einer Ebene verzweigter, seitlich zusammengedrückter, bis 10 *cm* langer, etwa 2 *cm* breiter, durch entfernt stehende, leistenförmige Narben von Niederblättern geringelter, außen grauer, an den flachen Seiten abgeschabter, glatter und etwas dunklerer, im Bruch weißlicher oder hellgrauer, splittriger Wurzelstock mit sehr schmaler Rinde und großem Zentralzylinder mit Sekretzellen mit gelbem Inhalt. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Harz, Zingiberol. — Anwendung: Als Magen- und Verdauungsmittel, als Gewürz und in der Likör- und Getränkeindustrie.

Kalmuswurzel, Rhizoma Calami (*D. A. 6*), von Acorus Calamus L., einer europäischen Aroidee. Der geschälte, längsgespaltene Wurzelstock ist bis 20 *cm* lang, bis 1,5 *cm* dick, leicht, gelblichweiß, mit Wurzelnarben versehen. Bruch kurz und körnig, porös. Im Parenchym Sekretzellen mit lichtbrechendem Inhalt. Geruch aromatisch, Geschmack scharf, eigenartig, aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Calamin (Methylamin), ein indifferenter Bitterstoff Acorin. — Anwendung: Als Magenmittel und zu Bädern.

Meerzwiebel, Bulbus Scillae (*D. A. 6*). Die handelsübliche Droge stellt die in Streifen geschnittenen, getrockneten, mittleren, fleischigen Blätter der weißen Zwiebel von Urginea maritima (Linné) Baker dar und besteht aus gelblichweißen durchscheinenden, hornharten, hygroskopischen Stücken von schwach glasigem Bruch. Die Stücke sind bis 5 *cm* lang, bis 5 *mm* dick, kantig, teils gerade, teils gekrümmt, fast geruchlos und widerlich bitter und schleimig schmeckend. Die Droge wird bald nach der Blütezeit gesammelt. — Die Droge wird infolge ihrer Wirkung auf das Herz zur Steigerung des Blutdruckes, zur Erhöhung der Pulsfrequenz und zur Vermehrung der Diurese verwendet. — Sie enthält als wirksame Substanzen: Scillipikrin, Scillitoxin, ferner Scillin und nach F. v. JARMENSTEDT als wirksamen Bestandteil ein Glucosid Scillain. Außerdem ist in ihr ein Kohlehydrat: Sinistrin und ein übelriechendes Öl enthalten. Beim Glühen hinterläßt sie 4—5% Asche. — Die frische Droge findet Verwendung als Rattengift in Gestalt von Rattenkuchen, indem man die durch eine Fleischhackmaschine zerkleinerte Zwiebel mit Fleisch und Mehl zu einem Teig verarbeitet, diesen mit Fett bäckt und mit Zucker bestreut.

Nieswurz, weiße, Rhizoma Veratri (*D. A. 6*), von Veratrum album L., einer europäischen Liliacee. Umgekehrt kegelförmiger oder fast walzenförmiger, einfacher oder mehrköpfiger, bis 8 *cm* langer und 2—3 *cm* dicker, außen graubrauner bis schwarzbrauner, innen weißlicher, durch Blattreste beschopfter, ringsum mit gelblichen oder gelblichbraunen, grob querrunzligen Wurzeln besetzter Wurzelkopf, dessen Schnittfläche beim Befeuchten mit Schwefelsäure zuerst orangegelb, dann ziegelrot wird. Geschmack bitter und scharf. Geruch des Pulvers niesenerregend. — Bestandteile: Die Alkaloide Jervin, Pseudojervin, Protoveratrin, Protoveratridin, Veratralbin, Veratroidin sowie Jervasäure. — Anwendung: Als Abführmittel, Brechmittel, gegen Nephritis sowie in der Veterinärmedizin, auch gegen Ungeziefer.

Queckenwurzel, Rhizoma Caricis, von Carex arenaria L., einer europäischen Cyperacee. 1—3 *m* langes, 3 *mm* dickes, reich verzweigtes, blaßgraubraunes, an den Knoten bewurzeltes Rhizom. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Harz. — Anwendung: Als Diureticum und mildes Laxans.

Rhabarber, Rhizoma Rhei (*D. A. 6*), von Rheum palmatum L. und R. officinale Baillon, einer in China und Tibet heimischen Polygomacee. Kleinere, ungeteilte, zylindrische bis spindelförmige Stücke oder spindelförmige rote, harte, schwere Spaltstücke mit körnigem, bröckelndem, rötlichem Bruch, im Querbruch marmoriert, am Rande radial gestreift, in der Mitte oft sternförmig gezeichnet. Geruch eigenartig. Geschmack aromatisch, beim Kauen knirschend. — Bestandteile: Emodin, Chrysophansäure, Rhein, Rhabarberin, Gerbstoffe u. s. w. — Anwendung: Als tonisierendes Magen- und Abführmittel, auch als Farbstoff.

Tormentillwurzel, Rhizoma Tormentillae (*D. A. 6*), auch Blutwurzel, Heildeckerwurzel, Rotheilwurzel, Ruhrwurzel, von Potentilla Tormentilla L., einer europäischen Rosacee. Bis 8 *cm* lange, bis 3 *cm* dicke, narbige, runzlige, harte, schwere, rotbraune, im Querschnitt rötliche Stücke mit weichem Mark. Geschmack zusammenziehend. Geruch eigenartig. — Bestandteile: Tormentillgerbsäure, Chinovasäure, Ellagsäure, ätherisches Öl. — Anwendung: Gegen Ruhr und zu Mundwässern.

Veilchenwurzel, Rhizoma Iridis (*D. A. 6*), von Iris germanica L., I. pallida Lam. und I. florentina L., einer europäischen Iridacee. Häufig gabelig verzweigter,

eingeschnürt gegliederter Wurzelstock. Glieder bis 10 *cm* lang, bis 4 *cm* breit, etwas flachgedrückt, unterseits mit Wurzelnarben, oben oft punktiert. Weißlich, wohlriechend. — Bestandteile: Jonon, Harz, ätherisches Öl. — Anwendung: Zu Parfümeriezwecken.

Wurmfarnwurzel, Rhizoma Pannae, von Aspidium athamanticum, einer südafrikanischen Polypodiacee. Bis 15 *cm* lange, bis etwa 5 *cm* dicke, mit Wedelresten besetzte, auf dem Querschnitt dunkle Harzräume zeigende Stücke. — Bestandteile: Pannasäure, ätherisches Öl, Harz. — Anwendung: Als Wurmmittel.

Zittwerwurzel, Rhizoma Zedoariae (*D. A. 6*), von Curcuma zedoaria Rosc., einer ostindischen Zingiberacee. Getrocknete, 5—8 *mm* dicke Querscheiben oder Längsviertel des im Querdurchmesser 2,5—4 *cm* dicken, eine graue, runzlig-korkige Außenseite und zahlreiche Wurzelnarben besitzenden, in der Mitte meist eingesunkenen, im Bruche glatten, fast hornartigen Wurzelstocks. Im Parenchym zahlreiche kugelige Sekretzellen mit Sekret. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Harz. — Anwendung: Als aromatisches Magenmittel.

c) Knollen.

Eisenhutknollen, Tubera Aconiti, von Aconitum napellus L., einer europäischen Ranunculacee. Tochterknollen der wildwachsenden Pflanze, rübenförmig, unten in eine mehr oder weniger erhaltene Spitze auslaufend, bis über 2 *cm* dick und 4—8 *cm* lang, hart, prall oder etwas längsrunzlig, außen dunkelbraun, innen weiß. An der Spitze zeigt die Droge eine Knospe oder deren Überreste, oben seitlich die Bruchnarbe und Narben der abgeschnittenen Wurzeln. Bruch kurz, mehlig. Geschmack süßlich, scharf, würzend. Geruch fehlt. — Bestandteile: Aconitin. — Anwendung: Gegen Gicht und Rheumatismus wie zur Darstellung von Aconitin.

Jalapenknollen, Tubera Jalapae (*D. A. 6*), von Exogonium purga Benth., einer mexikanischen Convolvulacee. Die Droge besteht aus den harten, schweren, knollig verdickten, birnförmigen, eiförmigen oder länglichspindelförmigen, oft bis hühnereigroßen Nebenwurzeln. Die Knollen sind eingeschnitten, selten in Stücke geschnitten, außen dunkelbraun, tief längsfurchig, netzförmig gerunzelt, durch Lenticellen gezeichnet, in den Vertiefungen glänzend. Am oberen Ende tragen sie Narben von Stengeln, am unteren solche von Wurzeln. Der Rand des Querschnittes ist dunkler als die Mitte. Bruch glatt. Geruch schwach, Geschmack fade und kratzend. — Bestandteile: Harz, Convolvulin. — Anwendung: Als drastisches Abführmittel.

Salepknollen, Tubera Salep (*D. A. 6*), von verschiedenen europäischen und kleinasiatischen Orchidaceen aus der Gruppe der Orphydineen. Kugelige bis eiförmige oder längliche, harte und schwere, 2—4 *cm* lange, 0,5—3 *cm* dicke, meist glatte, gelbliche bis bräunliche, durchscheinende, fast hornartige, geruchlose, fad schleimig schmeckende Knollen. — Bestandteile: Schleim und Stärke. — Anwendung: Als Nährmittel wie als Schleimmittel bei Magen- und Darmkatarrh.

2. *Ganze Kräuter.*

Adonisröschenkraut (Christwurz), Herba Adonidis vernalis, von Adonis vernalis L., einer europäischen Ranunculacee. Kraut mit Wurzeln. Wurzel ein länglichrundliches, mit Wurzeln dicht besetztes Rhizom. Blätter vielfach gespalten, Stengel bis 30 *cm* hoch, aufrecht, Blüten groß, citronengelb, überhängend, Früchtchen hakenförmig, flaumhaarig. — Bestandteile: Ein Glucosid Adonidin, Berberin, Zucker. — Anwendung: Als Herzmittel wie Digitalis.

Basilienkraut, Herba Basilici, von Ocimum basilicum L., einer europäischen Labiate. Stengel meist ästig, Blätter mit gewimperten Stielen, eiförmig oder länglich, entfernt gesägt bis ganzrandig. Blüten in Scheinquirlen, mit rötlichen Hochblättern. Corolle weiß oder rötlich, doppelt so lang wie der gewimperte Kelch. Geruch und Geschmack gewürzig. Pflanze in Deutschland kultiviert. — Bestandteile: Ätherisches Öl. — Anwendung: Als Gurgelmittel und Gewürz.

Beifuß, Herba Artemisiae, von Artemisia vulgaris L., einer europäischen Composite. Kraut mit Blüten. Stengel bis 1½ *m* hoch, oberwärts filzig, oft bräunlich. Blätter oberseits kahl, grün, unten weißfilzig, unten gestielt, geöhrt, fiederteilig, mittlere und obere sitzend, am Grunde geöhrt, fiederspaltig, mit lanzettlichen, eingeschnittenen oder gesägten Abschnitten; blütenständige Blätter ungeteilt, Köpfchen klein, aufrecht, mit filzigem Hüllkelch. Geruch und Geschmack schwach aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Inulin, Gummi. — Anwendung: Als aromatischer Tee und Gewürz (Artemisia dracunculus L. liefert Estragon).

Blaubeerkraut, Herba Myrtylli, von Vaccinium myrtillus L., einer europäischen Vacciniee. Stengel mit Blättern. Bis 30 *cm* hoher, kahler Stengel, mit scharfkantigen, grünen Ästen und eiförmigen, spitzen, kleingekerbt gesägten, hellgrünen, häutigen Blättern. Blüten zu 1—2 am Grunde eines kurzen Laubzweiges. — Bestandteile: Arbutin, Chinasäure. — Anwendung: Gegen Diabetes sowie als Diureticum.

Bohnenkraut (Pfefferkraut), Herba Saturejae, von Satureja hortensis, einer in Deutschland kultivierten Labiate. Blühendes Kraut. Stengel buschig-ästig. Blätter 2—3 *cm* lang, linienförmig, spitz, ziemlich dick, ganzrandig, gegenständig, drüsig punktiert, spärlich behaart. Blüten klein, weiß oder blaßviolett, zu 2—5 in den Blattwinkeln stehend. Geruch und Geschmack stark aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl. — Anwendung: Zu Bädern und als Gewürz.

Brombeerkraut, Herba Rubi fructicosi, von Rubus fructicosus L., einer europäischen Rosacee. Blätter und Zweige. Stengel stachelig. Blätter mit am Blattstiel angewachsenen Nebenblättern. — Bestandteile: Gerbstoff. — Anwendung: Gegen Diarrhöe, Blutungen und Diabetes, auch an Stelle von chinesischem Tee.

Bruchkraut, Herba Herniariae, von Herniaria glabra L., einer europäischen Caryophyllacee. Kraut mit Wurzel. Pflanze flach dem Boden angedrückt. Wurzel spindelförmig. Stengel bis 3 *cm* lang, Blätter klein, ganzrandig, Nebenblätter häutig, alle unbehaart. Blüten in Knäueln, grünlichgelb. Kelch 5 teilig. Zipfel etwas konkav. 5 Kronenblätter. Fruchtknoten mit einer Samenknospe und 2 Narben. Einsamige Schließfrucht. Geschmack etwas scharf. — Bestandteile: Saponin, Herniarin, Paronychin, Gerbstoff. — Anwendung: Als Diureticum, äußerlich bei Schlangenbiß.

Dost (Wohlgemut, wilder Majoran), Herba Origani, von Origanum vulgare L., einer europäischen Labiate. Stengel mit Blättern und Blüten. Stengel rundlich behaart, doldenrispig verzweigt. Blätter gestielt, länglich eiförmig, undeutlich gezähnt, unterseits blasser. Ähren kurz, mit Hochblättern. Kelch 5 zähnig, drüsig, Krone vom Labiatentypus. — Bestandteile: Ätherisches Öl. — Anwendung: Zu aromatischen Kräuterbädern.

Eisenhut, Herba Aconiti, von Aconitum napellus L., einer europäischen Ranunculacee. Stengel bis 1,5 *m* hoch, einfach, wenig behaart. Blätter mit rinnenförmigem Stiel, rautenförmig oder handförmig, bis 7 teilig, fast kahl. Die Droge besteht aus Blättern und Stengelteilen. — Bestandteile: Aconitin, Zucker, Harz, Fett. — Anwendung: Gegen Neuralgien und Rheumatismus.

Erdbeerkraut, Herba Fragariae, von Fragaria vesca L., einer europäischen Rosacee. Blätter, Stengel und Ausläufer. Blätter meist 3 zählig, mit ovalen, kerbiggesägten, sitzenden, behaarten Blättchen. Ausläufer lang, fadenförmig, an der Spitze wurzelnd. Blüten meist in Trugdolden an der Spitze des aufrechten Schaftes. Blütenboden beckenförmig, 5 verkehrt-eiförmige Kronenblätter. — Bestandteile: Gerbstoff. — Anwendung: Wie chinesischer Tee.

Giftlattich, Herba Lactucae virosae, von Lactuca virosa L., einer europäischen Synantheree. Blühende Pflanze. Blätter gezähnt, gebuchtet, auf der unteren Mittelrippe stachelig, stengelumfassend. Blütenköpfe klein, in Rispen. Achänen schwarz, gerändert. Die ganze Pflanze enthält Milchsaft, welcher getrocknet das Lactucarium liefert. Geschmack bitter. — Bestandteile: Lactucarium, Lactucin, Lactucerin. — Anwendung: Als Fieber- und Keuchhustenmittel, auch gegen Ungeziefer.

Hanfkraut, indisches (Bhang), Herba Cannabis indicae, von Cannabis sativa L., var. indica. Die Spitzen der weiblichen Stengel mit den reifenden Früchtchen oder die von der Pflanze abgestreiften, warzig, rauhhaarigen Blätter. Blättchen schmal lanzettlich, sägezähnig, oft mit der Ähre zusammengeklebt. Stengel holzig, Früchtchen bis 5 *mm* dick. Die Droge ist grünlich, von gewürzigem Geruch und Geschmack. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Harz, Cannabinon, Cannabin, Cannabinol. — Anwendung: Als Hypnoticum und Diureticum.

Hasenklee, Herba Trifolii, von Trifolium arvense L., einer europäischen Papilionacee. Blätter fingerförmig 3zählig. Blüten in endständigen Köpfchen, weißlich, später rosa. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Gerbstoff. — Anwendung: Gegen Gicht.

Jesuitentee (mexikanisches Traubenkraut), Herba Chenopodii, von Chenopodium ambrosioides L., einer mittelamerikanischen Chenopodiacee. Oberirdische Pflanzenteile. Stengel kantig, gefurcht, oben stark ästig und reich beblättert. Blätter kurz gestielt, oblong, beiderseits verschmälert, entfernt buchtig gezähnt, die obersten lanzettlich, ganzrandig, alle drüsig punktiert. Blütenstände knäuelförmig, Blüten unansehnlich, grün. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Harz. — Anwendung: Als Magen-, Krampf- und Menstruationsmittel.

Kardobenediktenkraut, Herba Cardui benedicti (*D. A. 6*), von Cnicus benedictus L., einer europäischen Composite. Blätter und blühende Zweige. Grundständige Blätter, bis 30 *cm* lang, lineal, oder länglich-lanzettlich, spitz, in den geflügelten Blattstiel übergehend, schrotsägezähnig oder fiederspaltig. Oben Blätter sitzend, am Stengel herablaufend. Alle Blätter an Spitzen und Lappen mit einem Stachel versehen und zottig behaart. Blütenköpfe 3 *cm* lang mit gelben Blüten und stachelig beblättertem Hüllkelch. Geschmack bitter. — Bestandteile: Cnicin, Gerbstoff, fettes Öl. — Anwendung: Als Magenmittel, auch als Brech- und Menstruationsmittel.

Leberkraut, Herba Hepaticae, von Hepatica triloba Gil., einer europäischen Ranunculacee. Blätter herzförmig, 3lappig, langgestielt, lederig, ganzrandig, im jungen Zustande unterseits behaart. Die Blüte besitzt 8—10 hellblaue, selten rosafarbene oder weiße Blumenblätter. — Bestandteile: Harz, Gerbstoff. — Anwendung: Als Tonicum und Adstringens, besonders bei Leberleiden.

Lobelienkraut, Herba Lobeliae (*D. A. 6*), von Lobelia inflata, einer nordamerikanischen Lobeliacee. Blühende Pflanze. Stengel kantig, behaart, Blätter eiförmig oder länglich, auf beiden Seiten spitz, unregelmäßig kerbig gesägt, zerstreut beharrt. Blüten mit weißlicher oder hellbläulicher, 2lippiger Krone. Kapsel umgekehrt-eiförmig, 2fächerig, vom Kelche gekrönt. Zahlreiche, 0,5—0,7 *mm* lange, braune Samen mit netzgrubiger Oberfläche. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Lobelin. — Anwendung: Als hustenlösendes, nervenstärkendes, krampfstillendes Mittel, auch als Brechmittel.

Löffelkraut, Herba Cochleariae, von Cochlearia officinalis L., einer europäischen Crucifere. Oberirdischer Teil der noch nicht blühenden Pflanze. Blätter 2—3 *cm* breit, eiförmig oder herzförmig, stumpf. Obere Stengelblättchen spitz, wenig gezähnt, den Stiel herzförmig umfassend. Blüten weiß, Schötchen fast kugelig, an 1—2 *cm* langen Stielen hängend, 2fächerig mit je 4 rotbraunen Samen. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Bitterstoff, sekundäres Butylsenföl. — Anwendung: Gegen Wassersucht, Skorbut, als Blutreinigungsmittel und zu Mundwasser.

Majoran, Herba Majoranae, von Origanum majorana L., einer nur in Deutschland kultivierten Labiate. Stengel mit Blättern und Blüten. Stengel bis 50 *cm* hoch, ästig, behaart. Blätter gestielt, elliptisch, stumpf, ganzrandig, graufilzig. Blütenähren rundlich, mit kleinen Blüten, mit halbierten Kelchen und rötlichen oder weißen Corollen. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Gerbstoff. — Anwendung: Als Magenmittel und als Gewürz.

Quendel, Herba Serpylli (*D. A. 6*), von Thymus serpyllum L., einer europäischen Labiate. Blühendes Kraut. Blätter kreuzgegenständig, kurz gestielt, rundlich-eiförmig bis schmal lanzettlich, etwa 1 *cm* lang, bis 7 *mm* breit, am Grunde gewöhnlich gewimpert, sonst meist nur mit eingesenkten, dunklen Drüsenschuppen besetzt. Die gestielten Blüten stehen in meist kopfig gedrängten Scheinquirlen. Kelch behaart, bis zur Hälfte in 2 Lippen gespalten, fünfzähnig, am Grunde mit Haarkranz. Krone 2 lippig, 4 zipfelig, purpurn oder weiß. Geruch und Geschmack aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Harz, Bitterstoff, Gerbstoff. — Anwendung: Zu Bädern, als Keuchhustentee.

Raute, Herba Rutae, von Ruta graveolens L., einer europäischen Rutacee. Kraut mit Blättern und Blüten. Blätter graugrün bereift, gestielt oder sitzend, doppelt bis 3 fach fiederteilig. Fiedern vorn breit, ganzrandig oder schwach gekerbt. Kelch bis zum Grunde geteilt. Kronenblätter plötzlich verschmälert. Geruch und Geschmack aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Rutin. — Anwendung: Als Abortivum, Excitans und als Gewürz.

Schachtelhalm, Herba Equiseti, von Equisetum arvense L., einer deutschen Equisetacee. Die sterilen, rauhen, furchigen Stengel mit Blättern. Blätter erweitern sich am Rande, Zähne lanzettlich, konvex, schwärzlich, mit weißem Hautrande. Äste 4- bis 5 kantig, das erste Internodium länger als das Blatt des Stengels. — Bestandteile: Harz, Kieselsäure. — Anwendung: Als Putz- und Poliermittel.

Schierling, Herba Conii, von Conium maculatum L., einer europäischen Umbellifere. Blätter und blühende Zweigspitzen. Bodenständige Blätter breit eiförmig, über 20 *cm* lang, auf ebensolangen Stielen sitzend, 3 fach gefiedert, gesägt gezähnt, mit trockenhäutigen Spitzen, ebenso die kleineren, gestielten, minder gefiederten Blätter, alle oben dunkelgrün und matt, unten blaßgrün und glänzend. Stengelteile meist gefleckt. Geruch unangenehm mäuseartig. — Bestandteile: Coniin, Conhydrin, Methylconiin, Coniumsäure, Öl. — Anwendung: Bei Krämpfen, Hustenreiz, Pruritus, zur Darstellung von Coniin.

Steinklee, Herba Meliloti (*D. A. 6*), von Melilotus officinalis, einer europäischen Papilionacee. Blätter und blühende Zweige. Blätter 3 zählig, mit längerem Endblättchen, alle lanzettlich, am oberen Ende gestutzt, mit sehr kleinen Endzähnchen, am unteren Ende spitz, am Rande gezähnt. Blüten gelb, in lockeren, achselständigen Trauben. Früchte eiförmig, zugespitzt, runzlig, mit 1—3 Samen. Geruch nach Cumarin. — Bestandteile: Cumarin, ätherisches Öl, Harze. — Anwendung: Als Emolliens zu Umschlägen.

Stiefmütterchentee, Herba Violae tricoloris (*D. A. 6*), von Viola tricolor L., einer europäischen Violacee. Das blühende Kraut. Stengel kantig, hohl; Blätter langgestielt, mit großen, fiederteiligen Nebenblättern, deren Spreite an den unteren Blättern herzförmig bis eiförmig, an den oberen länglich bis lanzettlich und gekerbt ist. Blüten achselständig, gelblich oder hellviolett, langgestielt; das vordere Blatt der 5 teiligen Blumenkrone trägt einen Sporn, das mittlere Blattpaar ist am Grunde gebartet. Geschmack süßlich, schleimig. — Bestandteile: Violin, Salicylsäure, Violaquercitrin. — Anwendung: Als Abführmittel.

Tausendgüldenkraut, Herba Centaurii (*D. A. 6*), von Erythraea centaurium Pers., einer europäischen Gentianee. Oberirdische Teile der blühenden Pflanze. Stengel kantig, bis 2 *mm* dick. Blätter kreuzgegenständig, sitzend, länglich oder schmal, umgekehrt eiförmig, ganzrandig. Kelch 5 zipfelig, Blütenröhre weißlich, Krone rot, 5 zipfelig, Staubblätter spiralig gedreht. Geschmack bitter. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Harz, Erythrocentaurin. — Anwendung: Als bitteres Magenmittel, auch als Fiebermittel.

Thymian, Herba Thymi (*D. A. 6*), von Thymus vulgaris L., einer europäischen Labiate. Blätter und Blüten. Blätter kurz gestielt oder ungestielt, lineal-lanzettlich, elliptisch oder gerundet rhombisch, spitz, bis 9 *mm* lang, grau behaart,

mit Drüsenschuppen besetzt, am Rande zurückgerollt. Blüten gestielt, wie bei voriger Droge gebaut. Geruch und Geschmack aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Gerbstoff. — Anwendung: Als Gewürz, zu Kräuterbädern und zur Herstellung von Keuchhustenmitteln.

Wermut (bitterer Beifuß, Magenkraut), Herba Absinthii (*D. A. 6*), von Artemisia absinthium L., einer europäischen Composite. Blätter und blühende Stengelspitzen. Bodenständige Blätter langgestielt, 3fach fiederteilig, gezipfelt. Mittlere Stengelblätter doppelt, obere einfach fiederteilig. Blütenköpfchen 3 *mm* dick, tragen nur Röhrenblüten, Stengel und Blätter grau behaart. Geruch würzig, Geschmack bitter. — Bestandteile: Ätherisches Öl, ein Bitterstoff Absinthiin. — Anwendung: Als Magenmittel und zur Likörfabrikation.

Yerba Santa, Herba Santa, von Eriodictyon glutinosum Berg., einer brasilianischen und nordamerikanischen Hydrophyllacee. Blätter ledrig, lanzettlich, oberseits harzglänzend, unterseits weiß behaart, von zusammenziehendem, aromatischem Geschmack. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Eriodictyonsäure, Ericolin. — Anwendung: Als Diureticum und Expectorans sowie zum Verdecken des Geschmacks süßer wie bitterer Arzneimittel.

3. Blätter, Knospen und Blatteile.

Bärentraubenblätter, Folia Uvae Ursi (*D. A. 6*), von Arctostaphylos uva ursi L., einer europäischen Ericacee. Blatt kurzgestielt, 1,2—2,5 *cm* lang, 0,8—1,2 *cm* breit, spatelförmig, selten umgekehrt eiförmig, ganzrandig, mit kaum zurückgebogenem Rande, steif, brüchig, oberseits glänzend dunkelgrün, mit vertieftem Nervennetze, unterseits blaßgrün, mit dunklerer, schwach hervortretender Nervatur. Das obere Ende des Blattes ist abgerundet oder läuft in ein kurzes Spitzchen aus. Geschmack zusammenziehend. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Arbutin, Urson, Gerbstoff. — Anwendung: Bei Blasenkatarrh.

Bilsenkrautblätter, Folia Hyoscyami (*D. A. 6*), von Hyoscyamus niger L., einer europäischen Solanee. Kraut und Blüten. Grundblätter bis 30 *cm* lang, bis 10 *cm* breit, länglich eirund, in den Blattstiel verlaufend, auf dem Rande beider Seiten mit 3—6 großen Zähnen gekerbt. Stempelblätter kleiner, sitzend, die obersten einfach gezähnt. Blumenkrone 5 lappig, blaßgelblich, mit violetten Adern durchzogen. Fruchtkapsel öffnet sich mit ringsum abspringendem Deckel. Blattstiele und Nerven unterseits behaart. — Bestandteile: Hyoscin, Hyoscyamin. — Anwendung: Bei Neuralgie, zu Asthmapapier und pharmazeutischen Präparaten.

Birkenblätter, Folia Betulae, von Betula alba L., einer europäischen Betulacee. Blätter 3 eckig, rhombisch, mit nicht abgerundeten Seitenecken, der untere Rand geradlinig, kahl, starkadrig, die Adern ästig. Geruch aromatisch. — Bestandteile: Nicht ermittelt. — Anwendung: Als harntreibendes Mittel und gegen Nierenleiden.

Bitterklee, Folia Trifolii fibrini (*D. A. 6*), von Menyanthes trifoliata L., einer europäischen Gentianee. Blätter 3zählig, Stiel rund, bis 10 *cm* lang, bis 5 *mm* dick, Blättchen 3—10 *cm* lang, 2—5 *cm* breit, derb, kahl, sitzend, lanzettlich oder elliptisch, breit zugespitzt, am Grunde keilförmig, schwach geschweift, in den Buchten mit einem Zähnchen. Geschmack bitter. — Bestandteile: Menyanthin. Anwendung: Als magenstärkendes Mittel.

Boldoblätter, Folia Boldo, von Boldoa fragrans Juss. (Peumus Boldus Molina), einer peruanischen und chilenischen Monimiacee. Blätter gestielt, eiförmig, ganzrandig, dick, sehr zerbrechlich, unterseits glatt, oberseits rauh infolge von Knötchen. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Boldin, Boldoglucosid, Gerbstoff. — Anwendung: Bei Leber- und Blasenleiden, auch in der Parfümerie.

Buccoblätter, Folia Bucco, von Barosma serratifolia Willd., einer südafrikanischen Diosmee. Bis 45 *mm* lange und 8 *mm* breite, lineallanzettförmige, an

der Spitze abgestumpfte, am Rande scharf gesägte Blätter. Die von Expleurum serrulatum Ait. stammenden Buccoblätter sind nach HARTWICH dunkelgrün, lineal, nach oben verschmälert, fein zugespitzt, 35—55 *mm* lang, 3—10 *mm* breit, um jede Seite der Mittelnerven mit 1—2 Öldrüsen. Breite Buccoblätter stammen von Barosma crenulata Hook., B. crenata Kze. und B. betulina Bartl. Die der ersten Art sind ovallänglich bis lanzettlich, an der Spitze stumpf, am Rande gesägt, 13—43 *mm* lang, 5—9 *mm* breit, durch Öldrüsen durchscheinend punktiert. Die der zweiten Art sind oval oder verkehrt eiförmig, an der Spitze stumpf, am Rande gekerbt, 16 bis 23 *mm* lang, 9—10 *mm* breit. Die von B. betulina sind rhombisch verkehrt-eiförmig, zurückgekrümmt, 9—20 *mm* lang, 7—13 *mm* breit. — Bestandteile: Eine Campherart, Diosphenol, Diosmin, Bitterstoff. — Anwendung: Gegen Blasenkatarrh und als Diureticum.

Cocablätter, Folia Cocae, von Erythroxylum coca Lam., einer bolivianischen, chilenischen und peruanischen Erythroxylee. Blätter dünnlederig, steif, kahl, netzaderig, kurz gestielt, bis 8 *cm* lang, bis 4 *cm* breit, lanzettlich bis breit eiförmig oder fast verkehrt-eiförmig, ganzrandig, am oberen Ende schwach ausgerandet oder kurz zugespitzt, mit aufgesetztem Spitzchen, das aber meist abgebrochen ist. Auf der Unterseite verläuft in der Regel auf jeder Seite des Mittelnervs je ein zarter Streifen in flachem Bogen vom Grunde bis zur Spitze. Die Blätter sind oberseits dunkelgrün, unterseits heller. Geruch und Geschmack schwach teeartig. — Bestandteile: Cocain und Nebenalkaloide. — Anwendung: Als Stimulans, Tonicum, Anaestheticum und zur Darstellung von Cocain (vgl. auch Cocaalkaloide, Bd. **III**, 450).

Eibischblätter, Folia Althaeae (*D. A. 6*), von Althaea officinalis L., einer europäischen Malvacee. Die Spreite ist bis 10 *cm* lang, rundlich elliptisch, 3—5lappig, mit gerade abgeschnittenem, herzförmigem oder keilförmigem Grund, gekerbt oder gesägt und auf beiden Seiten dicht behaart. Stiel kürzer als die Spreite. Die Behaarung besteht aus meist 5—8armigen Büschelhaaren, aus spärlichen, einfachen und kurz gestielten Köpfchenhaaren. — Bestandteile: Schleim. — Anwendung: Als Hustentee und zu Umschlägen.

Eucalyptusblätter, Folia Eucalypti, von Eucalyptus globulus Labill., einer australischen, in Südeuropa kultivierten Myrtacee. Blätter schmal, etwas sichelförmig gebogen, lederig, am Rande verdickt, am Stiele gedreht, bis etwa 20 *cm* lang, Geruch und Geschmack aromatisch. Bestandteile: Ätherisches Öl, Gerbstoff, Harz. — Anwendung: Zur Herstellung des ätherischen Öls, als Fieber- und krampfstillendes Mittel.

Fingerhutblätter, Folia Digitalis (*D. A. 6*), von Digitalis purpurea L., einer europäischen Scrophularinee. Blätter bis 30 *cm* lang, Spreite eilanzettlich oder länglich-eiförmig, sitzend oder in einen 3kantigen, geflügelten Blattstiel verschmälert, ungleich gekerbt, oberseits dunkelgrün, unterseits blasser und stärker behaart als oberseits. Die Seitennerven erster Ordnung gehen unter einem spitzen Winkel vom Mittelnerv ab und bilden wie diejenigen zweiter und dritter Ordnung auf der Unterseite der Spreite ein hervortretendes Netz, in dessen Maschen ein nicht hervortretendes Netzwerk im durchscheinenden Lichte beobachtet werden kann. Geruch schwach eigenartig, Geschmack widerlich bitter. Vor der Aufbewahrung sollen Fingerhutblätter über Kalk nachgetrocknet werden. Sie sollen nicht über ein Jahr aufbewahrt werden. — Bestandteile: Die Glucoside Digitoxin, Digitonin, Digitalin (s. Bd. **III**, 686). — Anwendung: Als Herztonicum.

Hamamelis, Folia Hamamelidis, Witch-Hazel leaves, von Hamamelis virginiana L., einer nordamerikanischen Hamamelidacee. Blätter nach MOELLER kurz gestielt, eiförmig, asymmetrisch, bis 15 *cm* lang, am Grunde schief, spitz oder zugespitzt bis stumpf, am Rande gekerbt oder stumpf gezähnt, büschelig behaart. — Bestandteile: Gerbstoff. — Anwendung: Als Hämorrhoidalmittel.

Hennablätter, Henna, von Lawsonia alba, einer Lithrariacee des Mittelmeergebiets. Blätter eiförmig, stachelspitzig, in den kurzen Blattstiel verschmälert,

ganzrandig, lederig, etwa 2 *cm* lang. — Bestandteile: Gerbstoff, Farbstoff. — Anwendung: Zum Färben der Fingernägel, Handflächen, Haare u. s. w, auch als Diureticum.

Huflattichblätter, Folia Farfarae (*D. A. 6*), von Tussilago farfara L., einer europäischen Composite. Blatt langgestielt, Spreite herzförmig, spitz, mit stumpfer Grundbucht, mehr oder weniger eckig ausgeschweift, in den Buchten gezähnt, 8—10 *cm* lang, handnervig, oberseits dunkelgrün, unterseits weißfilzig behaart. Fast ohne Geruch und Geschmack. — Bestandteile: Schleim, Bitterstoff, Gerbstoff. — Anwendung: Als Hustenmittel.

Jaborandiblätter, Folia Jaborandi, von Pilocarpus microphyllus Stapf. Blätter langgestielt, meist kahl, mit 2—4 sitzenden oder kurzgestielten Jochen. Fiederblättchen, welche lederartig, ganzrandig sind, und einem Endblatte mit etwa 3 *cm* langem Stiel. Fiederblättchen lanzettförmig oder eirund, etwas stumpf oder ausgerandet, bis 16 *cm* lang und 6—7 *cm* breit. Das Blatt läßt viele durchscheinende Ölbehälter erkennen. Geschmack etwas scharf. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Pilocarpin, Isopilocarpin, Pilocarpidin. — Anwendung: Als schweißtreibendes und pupillenerweiterndes Mittel.

Kastanienblätter, Folia Castaneae vescae, von Castanea vesca L., einer südeuropäischen Cupulifere. Blätter länglich lanzettlich, lang zugespitzt gesägt, etwas lederig. — Bestandteile: Gerbstoff. — Anwendung: Gegen Keuchhusten, besonders in Form von Fluidextrakt.

Kirschlorbeerblätter, Folia Lauro-Cerasi, von Prunus Laurocerasus L., einer südeuropäischen Rosacee. Blätter immergrün, lederig, glänzend, kahl, kurz- und derbgestielt, elliptisch oder länglich lanzettlich, 7—12 *cm* lang, 2—5 *cm* breit, kurz und breit zugespitzt, am etwas umgebogenen Rande scharf und weitläufig gesägt. Geschmack aromatisch und bitter. Geruch beim Zerreiben nach Bittermandelöl. — Bestandteile: Laurocerasin, Phyllinsäure, Gerbstoff. — Anwendung: Gegen Asthma und Husten.

Krauseminzblätter, Folia Menthae crispae, von Mentha crispa L., einer europäischen Labiate. Blätter kurz- oder nicht gestielt, tief und ungleich gezähnt, unterseits grobnervig, stark wellig runzlig. Geschmack und Geruch eigenartig, aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Gerbstoff. — Anwendung: Als anregendes Mittel bei Verdauungsstörungen.

Lorbeerblätter, Folia Lauri, von Laurus nobilis L., einer Laurinee der Mittelmeerländer. Blätter lederig, mit etwa 6 *mm* langem Stiele und 6—8 *cm* langer, 2—2,5 *cm* breiter, länglich lanzettlicher, beiderseitig zugespitzter und sehr eng- und erhabennetziger, oberseits glänzender, unterseits matter und in den Aderwinkeln mit kleinen Grübchen versehener und von Öldrüsen durchscheinend punktierter Spreite mit knorpeligem, etwas umgebogenem und welligem Rande (Luerssen). Geruch und Geschmack aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl. — Anwendung: Als Magenmittel und Gewürz.

Malvenblätter, Folia Malvae (*D. A. 6*), von Malva silvestris L., einer europäischen Malvacee. Blätter langgestielt und handnervig, Spreite, rundlich, 5—7 lappig, ungleich gekerbt bis gesägt, schwach behaart. Am Grunde flach herzförmig, bisweilen gestutzt, gewöhnlich 7—11 *cm* lang und 12—15 *cm* breit, büschelförmig behaart. — Bestandteile: Schleim, Gerbstoff. — Anwendung: Zu schleimigen Umschlägen.

Maté (Paraguay-Tee), Folia Maté, von Ilex paraguariensis, einer südamerikanischen Aquifoliacee. Blätter bis 16 *cm* lang, eiförmig oder oval oder spatelförmig, meist in den kurzen Blattstiel verschmälert. Rand kerbig gesägt, zuweilen fast ganzrandig. Spitze bald stumpf, bald ausgerandet. Die Mittelrippe tritt unterseits kräftig hervor, oberseits ist sie wenig oder gar nicht eingedrückt (Hartwich). Die als Genußmittel dienenden Blätter werden einem Röstprozeß unterzogen. — Bestandteile: Coffein, Gerbstoff, ätherisches Öl. — Anwendung: Als Diureticum und als Genußmittel.

Maticoblätter, Folia Matico, von Piper angustifolium R. et P., einer peruanischen und bolivianischen Piperacee. Blätter kurz gestielt, länglich-eiförmig, kurz zugespitzt, bis 15 *cm* lang und 4 *cm* breit, am Grunde unsymmetrisch abgerundet, stumpf gekerbt, sehr stark netzig geadert, oberseits dunkelgrün, spärlich behaart, unterseits heller und filzig, fein durchscheinend punktiert, brüchig. Geruch minzeartig. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Gerbstoff, Bitterstoff (Maticin). — Anwendung: Gegen Gonorrhöe und Blutungen.

Melissenblätter, Folia Melissae (*D. A. 6*), von Melissa officinalis L., einer europäischen, auch kultivierten Labiate. Blätter langgestielt, mit 3—5 *cm* langer, dünner, oberseits gesättigt grüner, unterseits hellerer, eiförmiger oder herzförmiger, stumpf sägezähniger, mit vereinzelt stehenden Haaren und mit glänzenden Drüsenschuppen besetzter Spreite. Geruch citronenartig. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Bitterstoff, Gerbstoff. — Anwendung: Als schweißtreibendes und anregendes Mittel sowie zur Herstellung des ätherischen Öles.

Merasingiblätter, Folia Gymnematis, von Gymnema silvestris R. Br., einer indischen Asclepiadacee. Blätter rundlich-eiförmig, ganzrandig, 7:5 *cm* groß, beiderseits oder nur unterseits wollig behaart. Die Blätter heben die Empfindung für bitteren und süßen Geschmack auf. — Bestandteile: Gymnemasäure. — Anwendung: Bei Parageusie der Diabetiker.

Pappelknospen, Gemmae Populi, von Populus nigra L., einer europäischen Salicinee. Spitz kegelförmige, bis 2 *cm* lange, glänzend braune Knospen mit dachziegelig angeordneten Schuppen. Geruch aromatisch, Geschmack bitter. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Harz. — Anwendung: Zu pharmazeutischen Präparaten.

Patschuliblätter, Folia Patchouli, von Pogostemon Patchouly L., einer ost- und westindischen Labiate. Blätter lang gestielt, eiförmig, 6—8 *cm* lang, von der Mitte bis zur Spitze grob gesägt, beiderseits dicht behaart. Geruch stark aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl. — Anwendung: In der Parfümerie und als Mottenmittel.

Penghawar Djambi (Paleae stypticae), von Cibotium Baromez Lütk., einer auf den Sundainseln heimischen Filicinee. Die Droge besteht aus den Spreuhaaren der Blattansätze. Goldbraune, 5—6 *cm* lange, 0,1 *mm* breite Haare. — Bestandteile indifferent. — Anwendung: Als Blutstillungsmittel, auch zu Verbandstoffen und Polstern.

Pfefferminzblätter, Folia Menthae piperitae (*D. A. 6*), von Mentha piperita L., einer europäischen, kultivierten Labiate. Blätter kurzgestielt, Spreite 3—7 *cm* lang, eilanzettlich, zugespitzt, ungleich scharf-sägezähnig, mit vereinzelten Haaren und zahlreichen Drüsenschuppen besetzt. Geruch und Geschmack nach Menthol. — Bestandteile: Ätherisches Öl. — Anwendung: Als schweißtreibendes und die Verdauung anregendes Mittel.

Pomeranzenblätter, Folia Aurantii, von Citrus aurantium, Subspecies amara L., einer im Mittelmeergebiet heimischen Aurantiacee. Blätter bis über 10 *cm* lang und 5 *cm* breit, elliptisch, zugespitzt, am Rande undeutlich gekerbt, ihr scharf abgegliederter Blattstiel durch breite Flügel verkehrt eirund bis kurz herzförmig. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Hesperidin. — Anwendung: Als Tonicum und krampfstillendes Mittel.

Rosmarin, Folia Rosmarini, von Rosmarinus officinalis L., einer europäischen Labiate. Blätter lineal, etwa 2 *cm* lang, 6 *mm* breit, am Rande stark zurückgerollt, oberseits glänzend graugrün, unterseits filzig. Sie besitzen zahlreiche Öldrüsen. Geruch und Geschmack aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Gerbstoff. — Anwendung: Zu hautreizenden Bädern und Umschlägen, auch als menstruationsbeförderndes Mittel und zur Anregung der Magentätigkeit.

Salbeiblätter, Folia Salviae (*D. A. 6*), von Salvia officinalis L., einer europäischen, kultivierten Labiate. Blattspreite von wechselnder Gestalt, meist eiförmig

oder länglich, 2—8 *cm* lang, 1—4 *cm* breit, fein gekerbt, zwischen den Maschen des Nervennetzes nach oben gewölbt, beiderseits dicht behaart. Geruch und Geschmack aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Bitterstoff, Gerbstoff. — Anwendung: Als Mundreinigungsmittel, zu Gurgelwässern u. s. w.

Sennesblätter, Folia Sennae (*D. A. 6*), von Cassia angustifolia Vahl, einer im nördlichen Afrika heimischen Caesalpiniacee. Die Droge besteht aus den getrockneten Blättchen des paarig gefiederten Laubblattes der angebauten Pflanzen. Die Blättchen sind grün, 2,5—5 *cm* lang, bis 2 *cm* breit, kurz gestielt, lanzettlich, schwach behaart, am oberen Ende zugespitzt und mit einem kurzen Stachelspitzchen versehen, am Grunde etwas ungleichhälftig. — Bestandteile: Kathartinsäure, Chrysophansäure, Sennacrol, Sennapikrin, Kathartomannit, Emodin. — Anwendung: Als Abführmittel.

Stechapfelblätter, Folia Stramonii (*D. A. 6*), von Datura stramonium L., einer europäischen Solanee. Blattstiel lang, walzig, auf der Oberseite von einer Furche durchzogen. Spreite höchstens 20 *cm* lang und bis 15 *cm* breit, breit-eiförmig, oder eilänglich, zugespitzt, am Grunde abgeschnitten oder etwas keil- oder herzförmig, ungleich- oder doppeltbuchtig gezähnt, lebhaft grün, glatt, dünn und brüchig, fast kahl, zu beiden Seiten der Mittelnerven mit 3—5 stärkeren Seitennerven. Geruch betäubend. Geschmack bitter und salzig. — Bestandteile: Atropin, Hyoscyamin. — Anwendung: Zu Räucherungen gegen Asthmaanfälle, zur Darstellung von Asthmazigaretten, als Mydriaticum, Hypnoticum und Nervinum.

Tabak, Folia Nicotianae, von Nicotiana Tabacum L., einer in allen Erdteilen kultivierten Solanee. Eiförmige bis lanzettliche, zugespitzte, am Grunde abgerundete, gestutzte oder in den Blattstiel verschmälerte Blätter mit eigentümlich gebauten Haaren. Geschmack scharf. — Bestandteile: Nicotin, Nicotianin. — Anwendung: Als Abführmittel, gegen Asthma, gegen Stimmritzenkrampf und zur Vertilgung von Blattläusen. Über Rauchtabak s. Tabak.

Tollkirschenblätter, Folia Belladonnae (*D. A 6*), von Atropa Belladonna L., einer europäischen Solanee. Blatt bis über 20 *cm* lang, bis 10 *cm* breit, eiförmig, am oberen Ende zugespitzt, nach unten in den Blattstiel verschmälert, ganzrandig, fiedernervig, dünn, brüchig, fast kahl, oberseits bräunlichgrün, unterseits graugrün. Bei Betrachtung mit der Lupe erkennt man, besonders auf der Unterseite, zahlreiche erhöhte weiße Pünktchen. Geruch schwach, betäubend, Geschmack etwas bitter. — Bestandteile: Atropin, Hyoscyamin. — Anwendung: Als Nervinum, Mydriaticum und Narkoticum, besonders in Form des Extrakts. Auch zur Darstellung von Atropin und Hyoscyamin.

Walnußblätter, Folia Juglandis (*D. A. 6*), von Juglans regia L., einer europäischen Juglandee. Blattstiel ist fußlang, mit 1—4, meist 3 Paaren Fiederblättern, welche nicht genau gegenüberstehen, und mit einem größeren Endblatte besetzt. Fiederblätter bis 15 *cm* lang, etwa 5 *cm* breit. Alle Blättchen ganzrandig, oval unbehaart. Geschmack scharf, eigenartig. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Juglon, Gerbstoff. — Anwendung: Bei Skrofulose, Gicht und als Blutreinigungstee.

4. Stengel, Stengelteile und Zweigspitzen.

Anhalonium, Mescal Buttons, von Anhalonium Lewinii Henning, einer mexikanischen Cactee. Graubraune Scheiben von 2,5—4,5 *cm* Durchmesser und etwa 0,5 *cm* Dicke. Vom wellig gebogenen Rande laufen spiralig nach der Mitte der Oberseite kleine, mit kurzen Haaren bedeckte Höcker. In der Mitte selbst befindet sich ein Polster aus seidenweichen, gelblichgrauen, bis 1,5 *cm* langen, einfachen Haaren (Lewin). — Bestandteile: Die Alkaloide Anhalonin, Mescalin, Anhalonidin. — Anwendung: Als Herzmittel (frisch als narkotisches Genußmittel).

Bittersüßstengel, Stipites Dulcamarae von Solanum Dulcamara L., einer europäischen Solanee. Die Stengel der 2- oder 3jährigen Zweige, 4—8 *mm* dick,

fast 5eckig, gefurcht, gelbgrünlich, mit abwechselnden Blattnarben versehen. Innen grüngelb. Rinde dünn, Mark geschwunden, Markstrahlen schmal, einreihig. Geruchlos. Geschmack süß und bitter. Bestandteile: Dulcamarin, Solanin. — Anwendung: Als schweißtreibendes und harntreibendes Mittel, bei Bronchialkatarrh, Asthma und Rheumatismus.

Fichtensprossen, Turiones Pini, von Pinus silvestris L., einer europäischen Conifere. Zylindrische, bis 5 *cm* lange, grünliche, mit dachziegelförmig angeordneten, sehr festen, trockenen, schmalen Schuppen bedeckte Sprossen. Jede Schuppe bedeckt die Anlage eines Blattes. Geruch balsamisch, Geschmack bitter. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Harz, Bitterstoff. — Anwendung: Zu Bädern, Inhalationen und als Diureticum.

Sadebaumspitzen (Sadebaumkraut), Summitates Sabinae, von Juniperus Sabina L., einer europäischen Conifere. Gedrängte Zweige mit sehr kleinen, rauhen, mit einer Drüse versehenen Schuppen, deren jüngere 4reihig dachziegelig angeordnet, rhombisch und etwas abgestumpft sind, während die älteren mehr oder minder entfernt und frei stehen und spitz sind. Geruch und Geschmack stark aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Harz. — Anwendung: Als menstruationsbeförderndes und Abortivmittel.

Sago, Palmensago, von Metroxylon Rumphii, einer südasiatischen Palme. Der Sago besteht aus dem zerkleinerten, von der Stärke befreiten, gekörnten und getrockneten Marke der nicht blühenden Pflanze. — Anwendung: Als Nahrungsmittel.

5. *Blüten und Blütenteile.*

Arnicablüten, Flores Arnicae (*D. A. 6*), von Arnica montana L., einer europäischen Composite. Blüte rotgelb, mit schwach 5kantigem, behaartem Fruchtknoten, an dessen oberem Ende der blaßgelbliche, borstige Pappus steht. Zungenblütenkrone mit 3 Zähnchen und 8—12 Nerven. Antherenhälften enden unten stumpf. Konnektiv der Staubgefäße in ein 3eckiges Läppchen ausgezogen. Geruch würzig, Geschmack etwas bitter. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Bitterstoff, Arnicin, Harz, Fett, Gerbstoffe, Anthoxanthin. — Anwendung: Als Wundmittel, Fiebermittel und Stärkungsmittel.

Gewürznelken, Flores Caryophylli (*D. A. 6*), die Blütenknospen von Jambosa caryophyllus Niedenzu, einer in Ostafrika, auf den Molukken und in anderen Tropenländern heimischen Myrtacee. 12—17 *cm* lang, hell- bis dunkelbraun, mit 3—4 *mm* dickem, stielartigem, schwach 4kantigem, sehr feinrunzligem, nach oben zu wenig verdicktem, unterständigem Fruchtknoten, in dessen oberem Teil die beiden kleinen Fächer liegen. Die vier am oberen Ende des Fruchtknotens stehenden dicken, 3eckigen Kelchblätter sind stark abspreizend, die vier kreisrunden, sich dachziegelig deckenden gelbbraunen Blumenblätter schließen sich zu einer Kugel von 4—5 *mm* Durchmesser zusammen und umfassen die zahlreichen, am Außenrande eines niedrigen Walles eingefügten, eingebogenen Staubblätter und den schlanken Griffel. Im Parenchym viele Ölbehälter. Geruch und Geschmack stark aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Eugenol, Caryophyllen, Gerbstoff, Schleim, Zucker, Fett. — Anwendung: Als Gewürz, zu pharmazeutischen Präparaten, zur Herstellung von Nelkenöl.

Holunderblüten, Flores Sambuci (*D. A. 6*), von Sambucus nigra L., einer europäischen Caprifoliacee. Fruchtknoten unterständig, mit kurzem Griffel mit 3 Narben, 5 3eckige Kelchblätter, radförmig, 5lappige gelbliche Blumenkrone, 5 Staubblätter. Geruch und Geschmack aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Schleim. — Anwendung: Als schweiß- und harntreibendes Mittel.

Hopfenblüten, Flores Humuli Lupuli, von Humulus Lupulus L., einer europäischen, kultivierten Urticacee. Die Droge besteht aus den reifen, zapfenartigen Kätzchen der weiblichen Pflanze. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Lupulin, Harz,

Gerbstoff. — Anwendung: Als Beruhigungs- und Stärkungsmittel und als Diureticum. Technisch in der Bierbrauerei.

Insektenpulverblüten, Flores Chrysanthemi, von Chrysanthemum cinerariaefolium Bocc., einer dalmatinischen Composite. Köpfchen mit halbkugeligem Hüllkelch. Hüllblättchen gelblich, die äußeren gekielt, die inneren mehr flach trockenhäutig. Die etwa 6 *mm* langen Scheibenblüten besitzen einen kantigen, 5rippigen, aus schmalem Grunde aufwärts kantenförmig verbreiterten, bräunlichen Fruchtknoten, der länger ist als die Blumenröhre. Randblüten weiß, mit großer 3nerviger Zunge. Geruch aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Pyrethrosin, Chrysanthemin. — Anwendung: Die noch halbgeschlossenen Blüten dienen zur Herstellung von Insektenpulver.

Kamillen, Flores Chamomillae (*D. A. 6*), von Matricaria Chamomilla L., einer europäischen Composite. Der Hüllkelch besteht aus grünen, am Rande trockenhäutigen und weißen, in etwa 3 Reihen angeordneten Hochblättern. Blütenboden hohl, nackt, bei jüngeren Köpfchen halbkugelig, bei älteren kegelförmig, mit 12—18 weißen Zungenblüten besetzt, die eine 3zähnige, 4nervige Krone haben, und mit zahlreichen, gelben Röhrenblüten. Geruch und Geschmack aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Bitterstoff, Harz. — Anwendung: Als schweißtreibendes, beruhigendes und anregendes Hausmittel.

Kamillen, römische, Flores Chamomillae romanae, von Anthemis nobilis L., einer europäischen Composite. Strahlige Blütenköpfchen mit dachziegelförmig angeordnetem Perianth, konvexem Blütenboden, der mit am oberen Ende stumpfen, geschlitzten Schuppen bedeckt ist. Zungenblüten meist weiß und weiblich, Scheibenblüten gelb und zwitterig. Achänen ohne Pappus. Geruch und Geschmack aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Bitterstoff. — Anwendung: Als menstruationsbeförderndes und schweißtreibendes Mittel.

Katzenpfötchen, Flores Gnaphalii, von Gnaphalium dioicum L., einer europäischen Composite. Blütenköpfchen in Knäueln, kugelig, mit locker anliegenden, citronen- oder orangefarbenen Hüllblättern und orangefarbenen Blüten. — Bestandteile: Harz, Gerbstoff. — Anwendung: Als Diureticum.

Klatschrosen, Flores Rhoeados, von Papaver rhoeas L., einer europäischen Papaveracee. Krone bis 7 *cm* im Durchmesser, scharlachrot, die einzelnen Blätter bisweilen am Grunde mit einem schwarzen Fleck. Staubfäden pfriemenförmig. Fruchtknoten verkehrt-eiförmig, am Grunde abgerundet, Narbenscheibe kerbig gelappt. — Bestandteile: Rhoeadinsäure, Farbstoff. — Anwendung: Als einhüllendes und schmerzstillendes Mittel, auch zum Färben von Säften.

Koso- oder Kussoblüten, Flores Koso (*D. A. 6*), von Hagenia abyssinica Willd., einer in Abessinien heimischen Rosacee. Die Droge besteht aus den nach dem Verblühen gesammelten, rötlichen, weiblichen, gestielten Blüten mit 2 Vorblättern, behaartem, vertieftem, oben verengtem Blütenbecher mit zahlreichen verkümmerten Staubblättern, mehreren Wirteln von Kelchblättern und einem Wirtel kleiner, lanzettlicher, meist abgefallener Kronenblätter. Geruch schwach, Geschmack bitter, kratzend und zusammenziehend. — Bestandteile: Kosin, Kussein. — Anwendung: Als Wurmmittel.

Lavendelblüten, Flores Lavandulae (*D. A. 6*), von Lavandula spica L., einer in Deutschland angebauten Labiate. Kelch bläulichgrau, röhrenförmig, oben etwas erweitert, 10—13nervig, 5 *mm* lang, behaart, 5zähnig; 4 Zähne kurz, der fünfte bildet ein Läppchen. Blumenkrone blau, mit 2lappiger, größerer Oberlippe und 3lappiger, kleinerer Unterlippe. Staubbeutel der 4 Staubblätter spaltförmig entspringend. Geruch aromatisch, Geschmack bitter. — Bestandteile: Ätherisches Öl. — Anwendung: Als Stärkungsmittel, Parfüm und Räuchermittel.

Lindenblüten, Flores Tiliae, die Blüten einschließlich Flügelblätter von Tilia parvifolia Ehrh. und Tilia grandifolia Ehrh., die mit vollerschlossener Blüte

(Juni) bei heiterem Wetter gesammelt werden sollen. — Bestandteile: Geringe Mengen (0,035 %) ätherisches Öl, Schleim, Wachs, Zucker, Gerbstoff. — Anwendung: Zu Bädern, als schweißtreibendes Mittel (Aufguß 10:100), der süßlich und schleimig schmecken muß, wenn die Droge von den obenerwähnten, allein zulässigen Pflanzen stammt.

Maisnarben, Stigmata Maydis, von Zea Mays L., einer europäischen, kultivierten Graminee. Die Droge besteht aus den sehr langen, fadenförmigen, kurz- und zartgewimperten Narben. — Bestandteile: Maizenasäure, fettes Öl. — Anwendung: Als harntreibendes Mittel.

Malvenblüten, Flores Malvae silvestris (*D. A. 6*), von Malva silvestris L., einer europäischen Malvacee. Der 5 *mm* hohe Kelch ist 5spaltig, außen von drei schmalen, spatelförmigen, spitzen, mit ihm verwachsenen Hochblättern umgeben. Die 5, über 2 *cm* langen, blauen Kronenblätter sind keilförmig bis schmal umgekehrt-eiförmig, an der Spitze tief ausgerandet, am Grunde der Staubblattröhre angewachsen. Geschmack schwach schleimig. — Bestandteile: Schleim, Gerbstoff, Farbstoff. — Anwendung: Als erweichendes und einhüllendes Mittel.

Nesselblüten (Eisblüte, Hühnernessel), Flores Lamii, von Lamium album L., einer deutschen Labiate. Blüten in Scheinquirlen, etwa 25 *mm* groß, mit weißer, gekrümmter, in einen Kerbzahn erweiterter Blumenröhre, die unter der Kerbe eingeschnürt und innen mit einem schief aufsteigenden Haarkranze versehen ist (MOELLER). Geruch schwach, Geschmack süßlich. — Bestandteile: Gerbstoff, Schleim. — Anwendung: Als blutstillendes und blutreinigendes Mittel.

Pfingstrosen, Flores Paeoniae, von Paeonia officinalis L., einer europäischen Ranunculacee. Blüten groß, mit 5 Kelchblättern, 5—8 roten Kronenblättern, vielen Staubgefäßen und 2—5 Fruchtknoten. Geschmack zusammenziehend. — Bestandteile: Gerbstoff, Farbstoff. — Anwendung: Als Abortivmittel, zu Räucherungen und als Farbstoff.

Rosenblüten, Flores Rosae, von Rosa centifolia L., einer europäischen Rosacee. Die Droge besteht aus den getrockneten Kronenblättern. Diese sind querelliptisch oder umgekehrt-herzförmig, kurz genagelt, hellrosa und wohlriechend. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Gerbstoff. — Anwendung: Zu Mundwässern als Adstringens.

Saflor, Flores Carthami, von Carthamus tinctorius L., einer südeuropäischen Composite. Der spreuborstige Boden der Blütenköpfe hat röhrige, zwitterige, tief 5spaltige, erst sattgelbe, dann hochrote Blüten. Die Droge besteht aus den beim Eintritte des Welkwerdens, wo die Farbe am saftigsten ist, ausgezupften Blüten. — Bestandteile: Carthamin. — Anwendung: Als Farbstoff (s. unter Farbstoffe, pflanzliche).

Safran, Crocus (*D. A. 6*), die getrockneten Narben von Crocus sativus L., einer besonders in Frankreich kultivierten Iridee. Dunkelorangerote bis braunrote, etwa 2 *cm* lange Fäden, oben mit spatelförmig verbreiterter Platte, die so zusammengerollt ist, daß ihre Längsränder dicht aneinander liegen, so daß oben ein nicht geschlossener Trichter, unten eine Rinne gebildet wird. Der obere Rand des Trichters ist unregelmäßig flach gekerbt-gezähnt. Geruch und Geschmack stark aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Farbstoff (Crocin). — Anwendung: Als Gewürz und zu pharmazeutischen Präparaten.

Schafgarbe, Flores Millefolii, von Achillea millefolium L., einer europäischen Composite. Köpfchen klein, mehr oder weniger doldenrispig. Hüllkelchblättchen häutig gerandet, länglich-eiförmig. Deckblättchen lineal-lanzettlich, gekielt, stachelspitzig. Randblüten weiß bis rosa, mit rundlicher, 3zähniger Zunge, die halb so lang ist wie der Hüllkelch. Scheibenblüten gelblichweiß. Geruch aromatisch, Geschmack bitter. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Achillein, Gerbstoff. — Anwendung: Als menstruationsbeförderndes, auch als schwaches Abführmittel und Stärkungsmittel.

Stiefmütterchenblüten, Flores Violae tricoloris, von Viola tricolor L., einer europäischen Violacee. Blüten gelblich oder hellviolett, langgestielt. Das vordere Blatt der 5blätterigen Blumenkrone trägt einen Sporn, das mittlere Blattpaar ist am Grunde gebartet. Geschmack bitterlich. — Bestandteile: Violaquercitrin, Salicylsäure. — Anwendung: Gegen Hautleiden und als menstruationsbeförderndes Mittel.

Stockrosen, Flores Malvae arboreae, von Althaea rosea Cav., einer in Europa kultivierten Malvacee. Blüten groß, purpurn bis schwarz, etwa 5 *cm* lang; der innere Kelch ist 5spaltig, der äußere 6- bis 9spaltig, beide von Büschelhaaren graufilzig. 5 fast verkehrt-herzförmige Kronenblätter, die quer breiter und ausgeschweift sind, mit weiß-gebartetem Nagel. Geschmack zusammenziehend (Hartwich). — Bestandteile: Schleim, Gerbstoff, Farbstoff. — Anwendung: Als Gurgelmittel und Färbemittel.

Veilchenblüten, Flores Violae odoratae, von Viola odorata L., einer europäischen Violacee. Blumenkrone dunkelblau, die 5 Blätter unregelmäßig, das größte mit hohlem Sporn. Die 5 Antheren sind dicht um das Pistill zusammengestellt, aber nicht verwachsen, mit sehr kurzen Filamenten und fast sitzenden, mit Fortsatz versehenen Antheren. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Farbstoff. — Anwendung: Als Hustenmittel und Färbemittel.

Wollblumen oder Königskerzenblüten, Flores Verbasci (*D. A. 6*), von Verbascum phlomoides L. und V. thapsiforme Schrad., deutschen Scrophularineen. Krone 1,5—2 *cm* breit, goldgelb, mit kurzer Röhre und ungleich 5lappigem Saum. 5 Staubblätter, von denen 3 behaart sind. Blumenkrone mit verzweigten Haaren und kopfigen Drüsenhaaren besetzt. Geruch aromatisch, Geschmack aromatisch, schleimig. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Schleim. — Anwendung: Als schweißtreibendes und als Hustenmittel.

Zimtblüten, Flores Cassiae, von Cinnamomum aromaticum Nees, einer chinesischen Laurinee. Die Droge besteht aus den verblühten Blüten; rundliche, schwarzbraune, flaschen-, keulen- oder kreiselförmige Körper. Der Kelchsaum krümmt sich nach innen und umschließt den lichter gefärbten, glatten, einfächerigen, pfefferkorngroßen Fruchtknoten. Geruch und Geschmack aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Gerbstoff. — Anwendung: Als Gewürz.

Zittwerblüten, Flores Cinae (*D. A. 6*), fälschlich auch Zittwersamen genannt, von Artemisia Cina Berg, einer in Turkestan und Persien heimischen Composite. Blütenköpfchen oval oder länglich, etwa 2—4 *mm* lang, 1—1,5 *mm* dick, gerundet kantig, etwas höckerig, fast kahl, gelbgrün oder bräunlichgrün. Hüllkelch aus 12—20 ovalen bis länglichen, sich dachziegelig deckenden Blättchen bestehend, diese mit farblosem Rande, in der Mitte gekielt. Blütenboden schlank, walzenförmig, kahl. Der Hüllkelch umschließt 3—5 Knöspchen von zwitterigen Röhrenblüten. Geruch eigenartig, Geschmack bitter. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Bitterstoff, Santonin. — Anwendung: Als Wurmmittel; zur Herstellung von Santonin.

6. Früchte und Fruchtteile.

Anis, Fructus Anisi vulgaris (*D. A. 6*), von Pimpinella anisum L., einer in Deutschland kultivierten Umbellifere. Frucht umgekehrt-birnförmig oder breiteiförmig, seitlich zusammengedrückt, 4—5 *mm* lang, grünlich bis bräunlich, kurz behaart, mit 10 Rippen versehen. Fugenseite der Teilfrüchte flach, mit heller Mittellinie und seitlich daran mit zwei breiten, dunklen Sekretgängen. Geruch und Geschmack aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Harz. — Anwendung: Als Husten- und Magenmittel; zur Herstellung des ätherischen Öles.

Blaubeeren (Heidelbeeren), Fructus Myrtilli, von Vaccinium Myrtillus L., einer europäischen Vacciniee. Beere 4—8 *mm* dick, kugelig, auf dem etwas abgeflachten Scheitel durch Kelchrand und Griffelnarbe gekrönt, glänzend, schwarz,

bläulich bereift, innen purpurn mit vielen Samen, von säuerlich-süßem Geschmack. — Bestandteile: Ericolin, Gerbstoff, Farbstoff. — Anwendung: Als Darmadstringens, bei Brandwunden, Ekzem, zu Mundwasser und als Färbemittel.

Bohnenhülsen, Fructus Phaseoli, von Phaseolus vulgaris L., einer in Europa angebauten Leguminose. Die Droge besteht aus den von den Samen befreiten Hülsen. Diese sind gerade oder nur wenig gekrümmt, 2klappig und durch lockere Scheidewände querfächerig. Geschmack eigenartig. — Bestandteile: Inosit. — Anwendung: Gegen Diabetes und als harntreibendes Mittel.

Dillsamen, Fructus Anethi, von Anethum graveolens L., einer in Europa kultivierten Umbellifere. Ovale, 4 *mm* lange, etwas zusammengedrückte Früchtchen, mit braunen Tälchen und hellbräunlichen Rippen. Geruch und Geschmack stark aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl. — Anwendung: Als blähungtreibendes Mittel, als Gewürz.

Elefantenläuse, Anacardia occidentalia, die Früchte von Anacardium occidentale L., einer westindischen, mittel- und südamerikanischen, in Afrika kultivierten Anacardiacee. 3 *cm* lange, 2 *cm* breite, 1,5 *cm* dicke, nierenförmige Steinfrüchte, unten mit Stielnarbe, glänzend braun, hart, einfächerig, einsamig, Mesocarp mit Balsam erfüllt. Same fleischig, eßbar. — Bestandteile: Cardol, Anacardsäure, Gerbstoff, Harz. — Anwendung: Als hautreizendes Mittel, zum Färben, zur Darstellung von Cardol.

Elefantenläuse, ostindische, Anacardia orientalia, von Semicarpus Anacardium L. fil. Früchte herzförmig, platt, glänzend, schwarz. — Bestandteile und Anwendung wie vorige.

Fenchel, Fructus Foeniculi (*D. A. 6*), von Foeniculum vulgare Mill., einer in Europa kultivierten Umbellifere. Frucht 7—9 *mm* lang, 3—4 *mm* breit, länglich-stielrund, glatt, kahl, bräunlichgrün oder grünlichgelb, mit etwas dunkleren Tälchen, 10 Rippen, Randrippen stärker hervortretend. In jedem Tälchen ein starker Sekretgang. Auf der Fugenseite jeder Teilfrucht ein hellerer Streifen und seitlich davon je ein dunkler Sekretgang. Geruch und Geschmack aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches und fettes Öl. — Anwendung: Als Hustenmittel, zu Augenwässern, als Gewürz.

Hanfsamen, Fructus Cannabis, von Cannabis sativa L., einer europäischen Urticacee. Eine nüßchenartige, 3—5 *mm* lange, 2 *mm* breite, breit-eiförmige, einsamige, Endosperm nicht enthaltende Schließfrucht. Geschmack ölig. — Bestandteile: Fettes Öl, Harz. — Anwendung: Zu Emulsionen gegen Gonorrhöe und als Vogelfutter.

Holunderfrüchte, Fructus Sambuci, von Sambucus nigra L., einer europäischen Caprifoliacee. Schwarzviolette, glänzende Steinfrüchtchen, mit saftigem Fleische, eiförmig bis kugelig, bis 6 *mm* lang, vom Griffel und den kleinen anliegenden Kelchzähnen gekrönt, meist mit 3 Steinen. Geschmack süßlich. — Bestandteile: Gerbstoff, Farbstoff. — Anwendung: Als schweißtreibendes Mittel und als Farbstoff.

Jambulnüsse (Jambu, Jamun, Neredi), Fructus Syzygii Jambolani, von Syzygium jambolanum D. C., einer ostindischen Myrtacee. Früchte 2—2,5 *cm* lang, bis 13 *mm* dick, steinbeerartig, außen schwarzbraun, am unteren Ende mit Stielnarbe, oben mit Kelchrest. Samenhaut mit der Steinschale verwachsen. Geschmack süßlich, aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Harz, Gerbstoff. — Anwendung: Gegen Diabetes.

Johannisbrot, Siliqua dulcis, von Ceretonia Siliqua L., einer im Mittelmeergebiet heimischen Caesalpiniacee. Bis 25 *cm* lange, zusammengedrückte, glänzend dunkelbraune, dünnwandige Hülsen mit süßem, die glatten, rotbraunen, harten Samen tragenden Fruchtmus. Geschmack süß. — Bestandteile: Zucker, Buttersäure. — Anwendung: Als Husten- und Nahrungsmittel.

Judenkirschen, Fructus Alkekengi, von Physalis Alkekengi L., einer europäischen Solanee. Nickende, scharlachrote, kirschengroße, 2fächerige Beeren, welche von einem mennigroten Kelche eingeschlossen sind. — Bestandteile: Physalin. — Anwendung: Als harntreibendes Mittel, gegen Gicht, auch als Fiebermittel.

Kardamomen (*D. A. 6*), Fructus Cardamomi, von Elettaria cardamomum White et Mat., einer malabarischen Zingiberacee. 10—15 *mm* lange, 8—10 *mm* dicke, gelbliche, fein längsgestreifte, im Querschnitt rundlich-3kantige, 3fächerige, dünnwandige Frucht mit 4—8 zusammengeklebten Samen an der Placenta. Samen mit Mantel, hantig, runzlig, 2—3 *mm* lang, gefurcht, auf dem Querschnitt nierenförmig, hart. Geruch und Geschmack stark aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Harz. — Anwendung: Als Magenmittel und als Gewürz.

Koloquinten, Fructus Colocynthidis (*D. A. 6*), von Citrullus colocynthis Schrad., einer im Mittelmeergebiet kultivierten Cucurbitacee. Die Droge besteht aus der von der äußersten harten Schicht der Fruchtwand befreiten Frucht. Diese ist kugelig, 6—8 *cm* im Durchmesser groß, weißlich, sehr leicht. Sie besteht nur aus dem weichen, schwammigen Gewebe der inneren Fruchtwand und der Placenten und enthält zahlreiche, flach-eiförmige, graugelbe bis gelbbraune Samen. Geschmack sehr bitter. — Bestandteile: Harz, Colocynthin, Colocynthidin. — Anwendung: Als narkotisches Abführmittel, gegen Ungeziefer.

Koriander, Fructus Coriandri, von Coriandrum sativum L., einer in Asien und Europa kultivierten Umbellifere. Frucht kugelig, 2—3 *mm* dick, gelbbraun, am Kelch gekrönt, innen hohl. Die beiden zusammenhängenden Spaltfrüchtchen sind mit 10 welligen Hauptrippen und 12 geraden Nebenrippen versehen. Geschmack aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches und fettes Öl. — Anwendung: Als blähungbeförderndes Mittel und als Gewürz.

Kreuzdornbeeren, Fructus Rhamni catharticae, von Rhamnus cathartica L., einer europäischen Rhamnacee. 2—6 *mm* dicke Beeren, der bleibenden Kelchbasis aufsitzend, kugelig, durch den kleinen Griffel kurz gespitzt, glatt, glänzend, schwarz; das lockere, grünlichbraune Fruchtfleisch beim Trocknen stark einschrumpfend. Frucht dann grob-netzrunzlig. 4 Steinkerne. Geschmack eigenartig. — Bestandteile: Rhamnoemodin, Farbstoffe. — Anwendung: Als Abführmittel und harntreibendes Mittel.

Kubeben, Cubebae (*D. A. 6*), von Piper cubeba L. fil., einer südasiatischen, auf Java kultivierten Piperacee. Die noch nicht völlig reifen Steinfrüchte sind 4—5 *mm* dick, kugelig, graubraun bis grauschwarz, meist stark gerunzelt, am Scheitel mit 3—5 Narbenlappen versehen, am Grunde in einen bis 10 *mm* langen dünnen Fortsatz ausgezogen. Der unreife, geschrumpfte Same ist am Grunde mit der Fruchtwand verwachsen. Geruch und Geschmack aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Cubebin, Cubebinsäure, Harz. — Anwendung: Gegen Gonorrhöe.

Kümmel, Fructus Carvi (*D. A. 6*), von Carum carvi L., einer in Europa kultivierten Umbellifere. Teilfrucht bogen- bis sichelförmig gekrümmt, an beiden Enden verjüngt, etwa 5 *mm* lang, in der Mitte 1 *mm* dick, glatt, kahl, graubraun, mit fünf schmalen, hellen Rippen. In den 4 Tälchen je ein großer, dunkelbrauner Sekretgang, auf der flachen Fugenfläche 2 Sekretgänge. Geruch und Geschmack gewürzig. — Bestandteile: Ätherisches Öl. — Anwendung: Als blähungtreibendes Mittel und als Gewürz.

Leinkuchen, Placenta Lini, die bei der Leinölfabrikation verbleibenden Preßrückstände. — Anwendung: Zu erweichenden Umschlägen.

Lorbeeren, Fructus Lauri (*D. A. 6*), von Laurus nobilis, einer im Mittelmeergebiet kultivierten Laurinee. Frucht eirund, fast kugelig, 10—16 *mm* lang, 8—14 *mm* dick, am Grund mit heller Stielnarbe, oben mit Griffelrest. Fruchtwand braunschwarz oder blauschwarz, runzlig, 0,5 *mm* dick, leicht zerbrechlich, mit der

auf der Innenseite braunen, glänzenden Samenschale verklebt. Keimling stark geschrumpft, dickfleischig, bräunlich, hart, lockerliegend. Geruch und Geschmack aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches und fettes Öl. — Anwendung: Zur Darstellung von Lorbeeröl und als Gewürz.

Mohnköpfe, Fructus Papaveris, von Papaver somniferum L., einer deutschen Papaveracee. Die unreifen, getrockneten Früchte von grauer Farbe, fast kugeliger Gestalt, 3—3,5 *cm* lang, ohne Samen 3—4 *g* schwer. Sie sind mit einer großen, mehrlappigen, flachen Narbenscheibe gekrönt. Die Basis geht wulstig in den Fruchtstiel über. Bevor man die unreifen, geschnittenen Mohnkapseln anwendet, entferne man die Samen. Sie sind von bitterem Geschmack. — Bestandteile: Spuren von Opiumbasen. — Anwendung: Als Beruhigungsmittel in der Kinderpraxis.

Mutternelken, Anthophylli, von Jambosa caryophyllus Niedenzu, einer auf den Molukken heimischen Myrtacee. Die nicht ausgereiften Beeren, 2,5 *cm* lang, 8 *mm* dick, einfächerig und einsamig, an der Spitze mit den 4 Kelchzipfelresten, schwarzbraun, Embryo dunkelbraun, mit dicken, harten, gefalteten Keimblättern. Geruch und Geschmack aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Caryophyllen, Stärke. — Anwendung: Als Gewürz.

Myrobalanen, Myrobalani, die Früchte von Terminalia Chebula Retz, einer ostindischen Combretacee. Früchte 3—5 *cm* lang, 1,5—2,5 *cm* dick, etwas kantig, gelbbraun. Geschmack zusammenziehend. — Bestandteile: Tannin, Gallussäure, Harz. — Anwendung: Als zusammenziehendes Mittel und als Gerbstoff.

Paprika (spanischer Pfeffer) (*D. A. 6*), Fructus Capsici, von Capsicum annuum L., einer südeuropäischen, kultivierten Solanee. Frucht kegelförmig, 5—12 *cm* lang, bis 4 *cm* dick, mit dünner, gelber, roter, glatter, meist fein quergestrichelter, brüchiger Fruchtwand, im oberen Teil hohl, im unteren 2- bis 3fächerig, hier an einer zentralen Placenta zahlreiche hellgelbe, scheibenförmige Samen von 4—5 *mm* Durchmesser tragend. Kelch flach, meist 5zähnig, etwas lederig, bräunlichgrün, sich in einen gekrümmten Fruchtstiel fortsetzend. Geschmack sehr scharf. — Bestandteile: Fett, Capsicin, Farbstoff. — Anwendung: Als Gewürz, auch zu hautreizenden Präparaten.

Das aus Paprika durch Extraktion mit Äther gewonnene Capsicin ist eine dickflüssige, braunrote in Alkohol nur teilweise lösliche Masse, von der 1 Tl. 14 Tl. Caspicumfrüchten entspricht. Sie dient zum Schärfen des Branntweins (Feuergeist), zur Bereitung von Mixed Pickles sowie zu ähnlichen Zwecken wie Paprika.

Petersiliensamen, Fructus Petroselini, von Petroselinum sativum Hoffm., einer in Deutschland kultivierten Umbellifere. Frucht etwa 2 *mm* lang, von den Seiten zusammengedrückt, deutlich 2knöpfig, von den kegeligen Griffelpolstern mit zurückgebogenen Griffeln gekrönt, dunkel-grünlichgrau, mit ziemlich gleichweit entfernten, stumpfen, schmalen, hellgelblichen Rippen; die breiten Tälchen konvex, ihre Ölstriemen verhältnismäßig breit, zwei weitere Striemen auf der Fugenseite etwa halbwegs zwischen Rand und Mitte. Geruch und Geschmack aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Apiol, Apiolin, Apiin. — Anwendung: Als harn- und menstruationsbeförderndes Mittel, auch gegen Fieber.

Pfeffer, schwarzer, Piper (*D. A. 6*), die unreifen Früchte von Piper nigrum L., einer in Ostindien und auf den Molukken heimischen Piperacee. Etwa 5 *mm* dicke, runde, geschrumpfte, einsamige Beeren, deren 0,5 *mm* dicke Schale mit dem hohlen Samen verwachsen ist. Der weiße Pfeffer besteht aus den von der Fruchtschale befreiten Körnern des reiferen schwarzen Pfeffers. Geruch und Geschmack scharf, aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Piperidin, Chavicin. — Anwendung: Als Gewürz.

Pomeranzen, unreife (*D. A. 6*), Fructus Aurantii immaturi, von Citrus aurantium L., subspecies amara L., einer südeuropäischen Aurantiacee. Frucht fast

kugelig, 5—15 *mm* im Durchmesser, sehr hart, grau, matt, vertieft punktiert. Auf dem Querschnitt zahlreiche Sekretbehälter, in der Mitte 8—12 Fruchtknotenfächer um eine Mittelsäule, mit je mehreren, in den behaarten Fächern liegenden Samen. Geruch aromatisch. Geschmack aromatisch und bitter. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Hesperidin. — Anwendung: Als bitteres Magenstärkungsmittel und zur Likörfabrikation.

Röhrencassia, Cassia fistula, Früchte von Cassia fistula L., einer südasiatischen und südamerikanischen Caesalpiniacee. 30—60 *cm* lange, etwa 2 *cm* dicke, kurz gestielte, zylindrische Hülsen, stumpf, mit kurzen Spitzchen, glatt, schwarzbraun, mit zwei breiten Nähten, innen durch dünne, holzige Querwände in viele einsamige, mit süßer Pulpa erfüllte Fächer geteilt. Geschmack süß. — Bestandteile: Zucker, Gummi, Gerbstoff. — Anwendung: Als Abführmittel.

Sternanis, Fructus Anisi stellati, von Illicium anisatum Lour., einer südeuropäischen Magnoliacee. Früchte meist zu 8 sternförmig beisammen, oft noch auf dem gekrümmten Stiele sitzend. Die einzelne, holzige Balgfrucht kahnförmig, oberer Rand etwas aufwärts gebogen, ebenso wie die geschmälerte Spitze. Außenseite matt, braun, unregelmäßig gerunzelt, Innenfläche glatt, glänzend, braun. Same glänzend gelbbraun, elliptisch, flachgedrückt, scharfkantig. Geruch aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Anissäure, Gerbstoff. — Anwendung: Als Hustenmittel, Magenmittel und Gewürz.

Tamarindenmus, Pulpa Tamarindorum (*D. A. 6*), das Fruchtmus von Tamarindus indica L., einer ostindischen Caesalpiniacee. Geschmack säuerlich-süß. — Bestandteile: Zucker, Weinsäure, Citronensäure, Apfelsäure und deren Salze. — Anwendung: Als Abführmittel.

Vanille, Fructus Vanillae, von Vanilla planifolia Andr., einer in Mexiko, Westindien, auf Réunion, Isle de France und den Seychellen angebauten Orchidee. Die Droge besteht aus der nicht ausgereiften, einem eigentümlichen Gärungsprozeß unterzogenen Frucht. Diese ist 20—30 *cm* lang, bis 1 *cm* dick, tief gefurcht, am unteren Ende sich in den gebogenen Stiel verschmälernd. Oberfläche glänzend schwarzbraun, mit Vanillinkrystallen besetzt. In das schwarze, salbenartige Fruchtmus sind sehr zahlreiche Samen eingebettet. Geruch und Geschmack aromatisch. — Bestandteile: Vanillin, Vanillasäure, Balsam. — Anwendung: Als Gewürz und Aphrodisiacum.

Wacholderbeeren, Fructus Juniperi (*D. A. 6*), von Juniperus communis L., einer europäischen Conifere. Frucht kugelig, 7—9 *mm* dick; violett, blau bereift, am oberen Ende mit 3strahligem, geschlossenem Spalt. Drei kleine, harte Samen im krümeligen Fruchtfleisch, eilänglich, stumpf dreikantig, scharf gekielt. Geruch aromatisch, Geschmack würzig und süß. — Bestandteile: Ätherisches Öl. — Anwendung: Als harntreibendes Mittel, zu Räucherungen, als Gewürz und zur Likörfabrikation.

7. *Samen, Samenteile und Sporen.*

Arecanüsse (Betelnüsse) (*D. A. 6*), Semen Arecae, die von der Fruchtwand befreiten Samen von Areca catechu L., einer ostindischen Palme. Kegelförmige, bis 3 *cm* hohe, etwa 2,5 *cm* dicke, hellbraune, an der Oberfläche netzaderige Samen von schwach zusammenziehendem Geschmack. — Bestandteile: Arecolin, Arecaidin, Arecain, Guavacin. — Anwendung: Als Wurmmittel und Darmadstringens, auch als Kaumittel.

Bärlappsamen, Lycopodium (*D. A. 6*), die Sporen von Lycopodium clavatum L., einer europäischen Lycopodiacee. Feines, gelbes, gleitendes, auf dem Wasser schwimmendes Pulver. Die einzelnen Sporen sind von drei ziemlich flachen und einer gewölbten Fläche begrenzt. — Bestandteile: Fettes Öl. — Anwendung: Als Streupulver und in der metallurgischen Technik (s. auch Lycopodium).

Bilsenkrautsamen, Semen Hyoscyami, von Hyoscyamus niger L., einer europäischen Solanee. Etwa 1 *mm* lange, glatte, nierenförmige, fein punktierte, hell graubraune, fast geruchlose, bitter und scharf schmeckende Samen. — Bestandteile: Hyoscin, Hyoscyamin. — Anwendung: Zur Darstellung von Hyoscyamin, s. d. unter Solaneenalkaloide.

Bockshornkleesamen, Semen Foenugraeci (*D. A. 6*), von Trigonella foenum graecum L., einer in Kleinasien und Mitteleuropa kultivierten Papilionacee. Etwa 3 *mm* lange und 2 *mm* dicke, etwas rautenförmige, kantige, glatte, gelbbräunliche oder harte, fein punktierte Samen mit Nabel in der Mitte der Kante, von dort aus 2 Furchen fast diagonal verlaufend. Samenschale dünn und zähe, Endosperm glashell, hornartig. — Bestandteile: Ätherisches und fettes Öl, Trigonellin, Schleim. — Anwendung: Als Tierarzneimittel.

Bohnen, weiße, Fabae, die Samen von Phaseolus vulgaris L., einer kultivierten Papilionacee. Samen oblong oder etwas nierenförmig, weiß, ohne Arillus. Der kleine Nabel ist elliptisch oder kurz-linealisch. — Bestandteile: Stärke, Legumin. — Anwendung: Als Bohnenmehl zu Umschlägen. Nahrungsmittel.

Calabarbohnen, Fabae calabaricae, von Physostigma venenosum Balf., einer in Westafrika heimischen Papilionacee. Längliche, dicke, von einer langen Randfurche duchzogene, dunkelrotbraune Samen mit zwei großen, weißen Cotyledonen. — Bestandteile: Physostigmin (Eserin), Calabarin, Eseridin, Phytosterin. — Anwendung: Zur Herstellung des Physostigmins.

Colanüsse, Nuces Colae, die Samen von Sterculia acuminata Beauv., einer west- und zentralafrikanischen Sterculiacee. Die Droge besteht aus den beiden dunkelbraunen, getrocknet holzigen Keimblättern. — Bestandteile: Coffein, Theobromin, Colatin. — Anwendung: Zur Herstellung anregender Präparate.

Crotonsamen, Semen Crotonis, von Croton Tiglium L., einer ostindischen Euphorbiacee. Samen rötlichbraun, 10—12 *mm* lang, 8 *mm* dick, stumpf-eiförmig, auf der Bauchseite etwas verflacht, zwischen Bauch- und Rückenseite mit einem Rande. Geschmack stark brennend. — Bestandteile: Fettes, Crotonolsäure enthaltendes Öl. — Anwendung: Zur Herstellung des stark drastisch abführenden fetten Öles (s. Crotonöl, Bd. **III**, 462).

Eicheln, Glandes Quercus, die von der Samenschale befreiten Samen von Quercus robur L., der europäischen Eiche, einer Cupulifere. Glatte, harte, spröde, gelbbraune, glänzende Keimblätter von zusammenziehendem Geschmack. — Bestandteile: Fettes Öl, Gerbstoff, Quercit. — Anwendung: Zu Eichelkaffee und Eichelkakao.

Ignatiusbohnen, Fabae St. Ignatii, von Ignatia amara (Strychnos Ignatii Berg.), einer auf den Philippinen heimischen Strychnee. 2—3 *cm* lange, abgerundet kantige Samen mit graugelber bis violett-schwärzlicher, feinkörniger Oberfläche. — Bestandteile: Strychnin, Brucin, Igasursäure. — Anwendung: Als Tonicum.

Krähenaugen (Brechnüsse), Semen Strychni (*D. A. 6*), von Strychnos nux vomica L., einer südasiatischen und nordaustralischen Loganiacee. Scheibenförmige, 2—2,5 *cm* breite, 3—5 *mm* dicke, graue, seidenglänzende, sehr harte Samen, mit Nabel in der Mitte der flachen Seite. Endosperm hornartig. Geschmack bitter. — Bestandteile: Strychnin, Brucin, Loganin, Igasursäure. — Anwendung: Als Tonicum bei Lähmungen, zur Herstellung von Strychnin und Brucin.

Kürbiskerne, Semen Cucurbitae, von Cucurbita Pepo L., einer europäischen Cucurbitacee. Bis 20 *mm* lange, etwa 10 *mm* breite, flache, eiförmige oder längliche, wulstig gerandete Samen. — Bestandteile: Fettes Öl, Harz. — Anwendung: Als Wurmmittel.

Leinsamen, Semen Lini (*D. A. 6*), von Linum usitatissimum L., einer in allen Erdteilen kultivierten Linee. 4—6 *mm* lange, 2—3 *mm* breite, 1 *mm* dicke, an einem Ende abgerundete, am anderen zugespitzte, fein genabelte braune, glänzende

Samen mit spröder Schale. Geschmack ölig und schleimig. — Bestandteile: Fettes Öl, Schleim. — Anwendung: Zu erweichenden Umschlägen, gegen Diabetes, bei Verbrennungen, zur Darstellung des Leinöles.

Mandeln, bittere, Amygdalae amarae, die Samen von Prunus amygdalus Stokes, einer im Mittelmeergebiet angebauten Prunoidee. Etwa 2 *cm* lange, bis 1,2 *cm* breite, platte, an einem Ende zugespitzte, am anderen Ende abgerundete, braune, runzlige, schülfrige Samen von bitterem Geschmack. — Bestandteile: Fettes Öl, Amygdalin, Zucker. — Anwendung: Zum Aromatisieren von Marzipan, als Küchengewürz, zur Herstellung von Amygdalin.

Mandeln, süße, Amygdalae dulces (*D. A. 6*). Abstammung und Beschaffenheit wie vorige, aber nicht amygdalinhaltig. — Anwendung: Zu Mandelmilch, zur Herstellung von Marzipan, als Nahrungsmittel.

Mohnsamen, Semen Papaveris (*D. A. 6*), von Papaver somniferum L., einer europäischen, kultivierten Papaveracee. Nierenförmige, 1—1,5 *mm* lange, weißliche oder blaue Samen mit leistenförmig verdickter Oberfläche. Geschmack ölig, eigenartig. — Bestandteile: Fettes Öl, Eiweiß. — Anwendung: Zu Emulsionen, zur Herstellung von Mohnöl, als Nahrungsmittel.

Muskatblüte, Macis, der Arillus von Myristica fragrans Houtt, einer indischen Myristicacee. Gelbrötliche, spröde, etwas durchscheinende, einfache oder verzweigte, hin- und hergebogene, aromatisch riechende und schmeckende Lappen. — Bestandteile: Fettes und ätherisches Öl. — Anwendung: Als blähungbeförderndes Mittel und als Gewürz.

Muskatnüsse, Semen Myristicae, von Myristica fragrans Houtt, einer in Südasien und auf den Molukken angebauten Myristicacee. Bis 3 *cm* lange, bis 2 *cm* dicke, stumpf eiförmige Samen mit bräunlicher, durch Kalk bestäubter, netzrunzliger Oberfläche und flacher Längsfurche und am stumpfen Ende einer dem Nabel entsprechenden Warze, am spitzen Ende mit einer Vertiefung. Geruch und Geschmack würzig. — Bestandteile: Ätherisches und fettes Öl, Myristicin. — Anwendung: Als magen- und darmanregendes Mittel und als Gewürz.

Mutterblätter, Folliculi Sennae, die Samenhülsen von Cassia obovata Colladon und anderen C.-Arten, ägyptischen Caesalpiniaceen. Etwa 4 *cm* lange, 2 *cm* breite, papierartige, flache, längliche oder ovale oder rautenförmige oder etwas gekrümmte Gebilde (eigentlich Früchte) mit den Samen. — Bestandteile: Kathartinsäure. — Anwendung: Als Abführmittel.

Paternostererbsen (Jequiritysamen, Abrusbohnen), Semen Jequirity von Abrus precatorius L., einer ostindischen Papilionacee. Erbsengroße, scharlachrote, glänzende, am Nabel einen schwarzen Fleck besitzende Samen. — Bestandteile: Abrin. — Anwendung: In der Augenheilkunde. Zu Rosenkränzen.

Piment (Nelkenpfeffer), Semen Amomi, von Myrtus pimenta L., einer ost- und westindischen Myrtacee. Kugelige, 6 *mm* dicke, meist 2fächerige und 2samige graubraune, in unreifem Zustande geerntete Beeren. Geruch und Geschmack aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Harz, Gerbstoffe. — Anwendung: Als Gewürz.

Purgiernuß, Semen Jatrophas Curcas, von Jatropha Curcas L., einer westindischen und südamerikanischen Euphorbiacee. Etwa 2 *cm* lange, schwärzliche, hellrissige, an der Spitze eine hellrissige Caruncularnarbe zeigende Samen, deren Epidermiszellen braunen Inhalt besitzen. Geruch und Geschmack eigentümlich. — Bestandteile: Fettes Öl, Curcin. — Anwendung: Als starkes Abführmittel.

Ricinusbohnen, Semen Ricini, von Ricinus communis L., einer europäischen, indischen und afrikanischen Euphorbiacee, 8—20 *mm* lange, 4—10 *mm* breite, ovale, etwas flachgedrückte, auf der Rückenfläche in ein Spitzchen auslaufende, mit weißer Caruncula und wenig auffallendem Nabel versehene Samen mit harter, zerbrechlicher, glatter, mit bunten Bändern gezeichneter Schale, weißem Endosperm und großen

Cotyledonen. — Bestandteile: Fettes Öl und giftiges Ricin. — Anwendung: Zur Herstellung des Ricinusöles.

Senf, schwarzer, Semen Sinapis (*D. A. 6*), von Brassica nigra L., einer europäischen, kultivierten Crucifere. Same kugelig, 1–1,5 *mm* dick mit rotbrauner, stark netzig-grubiger Schale. Ohne Endosperm, mit gefalteten Keimblättern. Geschmack scharf. — Bestandteile: Sinigrin, Myrosin, fettes Öl, Sinapin. — Anwendung: Zu hautreizenden Umschlägen, als Gewürz, zur Herstellung des Senföles.

Senf, weißer, Semen Erucae, von Sinapis alba L., einer in Europa kultivierten Crucifere. Fast kugelige, 2 *mm* dicke, gelbe, grubig punktierte, scharf schmeckende Samen. — Bestandteile: Sinalbin, Myrosin, Erucasäure. — Anwendung: Als Gewürz.

Strophanthussamen, Semen Strophanthi. Vor Einführung des Deutschen Arzneibuches, 6. Ausgabe, war der Samen von Strophanthus Kombe Oliv., einer zentralafrikanischen Apocynacee offizinell.

THANS isolierte aus Strophanthus gratus ein gut krystallisierendes Strophanthin. Das *D. A. 6* schrieb im Anschluß an diese Arbeiten vor, daß für pharmazeutische Zwecke der Samen von Strophanthus gratus benutzt werden sollte. Leider hat die Folgezeit gezeigt, daß von dieser Droge für pharmazeutische Zwecke nicht genügende Mengen auf den Markt geschafft werden können, und es ist jetzt infolgedessen wieder auf den Samen von Strophanthus Kombe zurückgegriffen worden. Die Nachkriegseinfuhr zeigt in bezug auf die Anforderungen des *D. A. 5*, daß der Markt vielfach mit minderwertigen Waren überschwemmt wurde. Solange der Same von Strophanthus Kombe gehandelt werden muß, ist es unbedingt erforderlich, die nötige Vorsicht beim Einkauf walten zu lassen und die Samen nach dem Glucosidgehalt zu bewerten.

Der Samen von Strophanthus Kombe ist 9—15 *mm* lang, 3—5 *mm* breit lanzettlich, flach, oben zugespitzt, behaart, graugrünlich, schwach glänzend. Der Querschnitt wird durch Schwefelsäure grün gefärbt. Geschmack bitter. — Bestandteile: Strophanthin, fettes Öl, Cholin, Trigonellin. — Anwendung: Als Herzmittel.

Tonkabohnen, Fabae Tonco, von Dipteryx oppositifolia Aubl., einer im tropischen Amerika heimischen Caesalpiniacee. 4—5 *cm* lange, etwa 1 *cm* breite längliche, glatte, schwarze, fettglänzende, runzelige, angenehm riechende Samen. — Bestandteile: Cumarin. — Anwendung: In der Parfümerie.

Zeitlosensamen (Herbstzeitlosensamen), Semen Colchici (*D. A. 6*), von Colchicum autumnale L., einer europäischen Liliacee. Fast kugelige, oft etwas kantige, etwas zugespitzte, 2—3 *mm* dicke, matt rotbraune, sehr harte, fein grubig punktierte, fein runzelige Samen. Geschmack bitter. — Bestandteile: Colchicin fettes Öl. — Anwendung: Gegen Gicht und Rheumatismus.

8. Rinden.

Angosturarinde, Cortex Angosturae, von Cusparia trifoliata Willd, einer südamerikanischen und westindischen Rutacee. Etwa 20 *cm* lange, 5 *cm* breite, 3 *mm* dicke, mit hellem Kork bedeckte, rissig gefelderte, innen rötliche und oben leicht zerbrechende Rinnen von aromatischem Geruch und Geschmack. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Bitterstoff, Cusparin, Angosturin, Gallipin. — Anwendung: Als Fiebermittel und zur Likörfabrikation.

Ararobarinde, Cortex Ararobae, von Sickinga rubra Schum, einer brasilianischen Rubiacee. Bittere, adstringierende Rinde. — Bestandteile: Ein Alkaloid Aribin, Gerbstoff, Farbstoff. — Anwendung: Als Fiebermittel, Gerbstoff und Färbemittel.

Black-Haw, Cortex Viburni prunifolii, von Viburnum prunifolium L., einer nordamerikanischen Caprifoliacee. Kleine, glänzende, purpurbraune, mit Warzen besetzte, innen glatte, weißglänzende, kurz brechende, zusammenziehend und bitter schmeckende Stücke. — Bestandteile: Viburnin, Gerbstoff. — Anwendung: Als uterines Sedativum.

Cascarillenrinde, Cortex Cascarillae, von Croton elutheria Benrut., einer westindischen Euphorbiacee. Kurze, harte, etwa 1 *cm* weite Röhren oder Rinnen.

Die Rinde ist 0,5—2 *mm* dick, weißlich, hellgrau, rissig, an den entblößten Stellen graugelblich bis braun. Innenseite graubraun. Bruch glatt, hornartig. Geruch und Geschmack gewürzig. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Harz, Gerbstoff, Cascarillin. — Anwendung: Als aromatisches Bittermittel und Stärkungsmittel.

Chaborrarinde, Cortex Alcornocco, von Bowdichia virgilioides A. et B., einer Caesalpiniacee aus Venezuela. Geruch schwach, Geschmack bitter. — Bestandteile: Gerbstoff, Alcornin. — Anwendung: Als Tuberkulosemittel und als Gerbstoff.

Chinarinde, Cortex Chinae (*D. A. 6*), von Cinchona succirubra Pav., einer in Südamerika heimischen, in Ostindien angebauten Rubiacee. Die 2—5 *mm* dicke, getrocknete Stamm- und Zweigrinde der angebauten Pflanzen. Röhren oder Halbröhren von 1—4 *cm* Durchmesser. Die graubräunliche Außenseite zeigt grobe Längsrunzeln und feine Querrisse, die rotbraune Innenseite ist fein längsstreifig. Bruch mürbe, nach außen zu ziemlich glatt, nach innen kurzfaserig. Die Längsbruchfläche zeigt zahlreiche weiße Punkte in der rotbraunen Grundmasse. Geruch schwach, eigenartig, Geschmack stark bitter, zusammenziehend. Auch eine Reihe anderer Cinchona-Arten liefert Chinarinde. Diese Sorten sind unter den Bezeichnungen „China flava", „China fusca", „China rubra", „China succirubra" u. s. w. im Handel. — Bestandteile. Chinaalkaloide (s. d., Bd. III, 183), Chinarot, Chinasäure, Chinagerbsäure. — Anwendung: Als Fiebermittel, magenstärkendes Mittel und zur Darstellung von Chinaalkaloiden.

Ciporinde, Cortex Anchietiae, von Anchietea salutaris St. Hil., einer brasilianischen Violacee. Zur Verwendung gelangt die bitter schmeckende Wurzelrinde. — Bestandteile: Anchietin. — Anwendung: Bei Syphilis, Hautleiden, gegen Keuchhusten.

Citronenschale, Cortex Citri fructus, von Citrus medica Riss., einer in Italien und Spanien heimischen Aurantiacee. Die getrocknete, spiralig abgeschälte Fruchtwand, außen bräunlichgelb, durch Sekretbehälter grubig punktiert, innen weißlich. Geruch und Geschmack aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Bitterstoff, Hesperidin. — Anwendung: Als Geschmackverbesserungsmittel und als Gewürz.

Condurangorinde, Cortex Condurango (*D. A. 6*), von Marsdenia condurango Reichenbach fil., einer in Ecuador und Peru heimischen Asclepiadee. 2 bis 3 *mm* dicke, röhren- oder rinnenförmige, oft verbogene Stücke, außen braun, höckerig, innen hellgraubraun, grob längsstreifig. Bruch gelblichgrau, körnig, bei jüngeren Rinden faserig. Geruch und Geschmack aromatisch. — Bestandteile: Condurangin und andere Glucoside. — Anwendung: Gegen Magenleiden und zur Likörfabrikation.

Cotorinde, Cortex Coto, von Palicuraea densiflora (?), einer bolivianischen Lauracee (?). Etwa 8 *cm* breite, 12 *mm* dicke, halbflache, schwarze, harte, braune Stücke von gewürzigem Geruch und Geschmack. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Harz, Gerbstoff, Cotoin und Dicotin. — Anwendung: Gegen Dysenterie (vgl. auch Bd. II, 285).

Dogwood Bark, Cortex Piscidiae, von Piscidia erythrina Jacq., einer westindischen Papilionacee. Sehr harte, auf dem Bruche blätterig-splitterige Wurzelrinde. — Bestandteile: Gerbstoff, Piscidin. — Anwendung: Bei Asthma, Husten und Krampfzuständen.

Eichenrinde, Cortex Quercus (*D. A. 6*), von Quercus robur L., einer europäischen Cupulifere. 1—2 *mm* dicke, röhrenförmig zusammengerollte, außen bräunliche bis silbergraue, glatte, glänzende, mit spärlichen Korkwarzen besetzte, innen braunrote, matte, unregelmäßige Längsleisten zeigende Rinde von schwach bitterem, zusammenziehendem Geschmack. — Bestandteile: Gerbstoff, Quercin, Quercit. — Anwendung: Als zusammenziehendes Mittel und als Gerbstoff.

Faulbaumrinde, Cortex Frangulae (*D. A. 6*), von Rhamnus frangula L., einer europäischen Rhamnacee. Die Droge besteht aus der mindestens 1 Jahr gelagerten, außen graubraunen, unter der Korkschicht roten, zahlreiche weißliche Korkwarzen tragenden, innen rotgelben bis bräunlichen, in Kalkwasser sich rötenden, süßlichbitter schmeckenden Rinde. — Bestandteile: Frangulasäure, Frangulin, Emodin. — Anwendung: Als Abführmittel.

Faulbaumrinde, amerikanische, Cortex Rhamni Purshianae, Cascara Sagrada, von Rhamnus Purshiana De Cand., einer californischen Rhamnacee. Die mindestens seit einem Jahre geerntete Rinde; rinnen- oder röhrenförmige, oft verbogene, 2—5 *mm* dicke, außen graue bis graubraune, innen braune Stücke mit glatter, schwach glänzender Oberfläche, die oft von Flechten besetzt ist. Die Innenseite ist fein längsstreifig; Bruch kurzfaserig. Geruch eigenartig, Geschmack schwach bitter. — Bestandteile: Emodin, Frangulin, Harz, Gerbstoff. — Anwendung: Als Abführmittel.

Fieberbaumrinde, Cortex Alstoniae, von Alstonia constricta F. v. M., einer australischen Apocynee. Geschmack sehr bitter. — Bestandteile: Alstonitin und Porphyridin. — Anwendung: Als Fiebermittel.

Granatrinde, Cortex Granati (*D. A. 6*), von Punica granatum L., einer südeuropäischen Myrtacee. Wurzel- und Zweigrinde, 1—3 *mm* dick, grau, im Bruch glatt, gelblich. Die Zweigrinde oft mit schwarzen Flechten besetzt. Geschmack herb. — Bestandteile: Pelletierin, Gerbstoff. — Anwendung: Gegen Bandwurm.

Hamamelisrinde, Iditch Hazel bark, Cortex Hamamelidis, von Hamamelis virginiana L., einer nordamerikanischen Hamamelidee. Röhren-, halbröhren- oder bandförmige, bis 2 *cm* breite, 1—2 *mm* dicke, blaßrötliche, teilweise mit silberfarbenem Kork bedeckte Stücke von herbem Geschmack.

Monesiarinde, Cortex Monesiae, von Chrysophyllum glycyphloeum Casar., einer brasilianischen Sapotacee. Harte, schwere, mit dicker Borke bedeckte, im Bruch ebene, dunkelrotbraune Stücke. — Bestandteile: Saponin, Gerbstoff, Hivurahein. — Anwendung: Gegen Husten und als Magenmittel.

Mururé, Cortex Mururé, Mercurio végétal von Urostigma cystopodum Migg., einer brasilianischen Urticacee. Die frische Rinde enthält einen drastisch wirkenden Saft. — Bestandteile: Fettes Öl, Alkaloide. — Anwendung: Als drastisches Abführmittel, bei Syphilis und Rheumatismus.

Pomeranzenschale, Cortex Aurantii fructus (*D. A. 6*), von Citrus aurantium L., Subspecies amara L., einer im Mittelmeergebiet kultivierten Aurantiacee. Die getrocknete, äußere Schicht der in Längsvierteln abgezogenen Fruchtwand von reifen Früchten. Die Außenseite ist grob höckerig, braun, die Innenseite weißlich. Der Querschnitt zeigt Sekretbehälter. Geruch aromatisch, Geschmack bitter. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Hesperidin, Hesperidinsäure, Aurantiamarin. — Anwendung: Als Bittermittel und in der Likörfabrikation.

Quassiarinde, Cortex Quassiae, von Quassia amara L., einer zentralamerikanischen und westindischen Simarubee. 1—2 *mm* dicke, braune Röhren von bitterem Geschmack. — Bestandteile: Quassiin und Harz. — Anwendung: Als bitteres Magenmittel.

Quebrachorinde, Cortex Quebracho, von Aspidosperma Quebracho blanco Schlechtd., einer argentinischen Apocynacee. Tief zerklüftete, außen gelbe bis rotbraune, innen hellbraune, bittere Rinde. — Bestandteile: Aspidospermin, Quebrachin, Quebrachamin, Aspidosamin. — Anwendung: Als Fiebermittel, gegen Asthma und Atemnot.

Quillajarinde, Cortex Quillajae (*D. A. 6*), Seifenrinde von Quillaja saponaria Mol., einer südamerikanischen Rosacee. Von der Borke befreite, flache oder wenig rinnenförmige, oft über 10 *cm* breite, gegen 1 *m* lange, bis 1 *cm* dicke, gelblichweiße, außen grob längsgestreifte, innen ziemlich glatte, leicht in dünne

Platten spaltbare Rinde von kratzendem Geschmack. — Bestandteile: Sapotoxin, Quillajasäure. — Anwendung: Als Expectorans und als Waschmittel.

Ruhrrinde, Cortex Simarubae, Wurzelrinde von Simaruba amara Aubl., einer in Guayana heimischen Simarubee. 2—4 *mm* dicke, flache oder gerollte Stücke oder Röhren, außen höckerig, runzlig, stellenweise weißlich, sonst gelblichrot, rauh. — Bestandteile: Quassiin. — Anwendung: Gegen Dysenterie.

Sassyrinde, Cortex Erythrophloei, von Erythrophloeum guineense P. Don., einer westafrikanischen Caesalpiniacee. Bis 12 *mm* dicke, harte, schwere, rotbraune, außen rissige Platten von grobkörnigem, fast splitterigem Bruch. Geschmack schwach zusammenziehend. — Bestandteile: Erythrophloein. — Anwendung: Als Herzmittel.

Sucuubarinde, Cortex Plumierae acutifoliae, von Plumiera sucuuba R. Spruce, einer brasilianischen und javanischen Apocynacee. — Bestandteile: Agoniadin und Plumierasäure. — Anwendung: Als Fiebermittel, Wurmmittel und Menstruationsmittel.

Traubenkirschenrinde, virginianische, Cortex Pruni virginianae, von Prunus virginiana L., einer nordamerikanischen Rosacee. Die frische Rinde riecht und schmeckt nach bitteren Mandeln. — Bestandteile: Amygdalin, Gerbstoff. — Anwendung: Als stärkendes und Fiebermittel.

Wahoorinde, Cortex Evonymi, von Evonymus atropurpureus Jacq., einer nordamerikanischen Celastrinee. Die Droge besteht aus der Wurzelrinde. — Bestandteile: Evonymin. — Anwendung: Gegen Leberleiden.

Wintersrinde, Cortex Winteranus, von Drimys Winteri Forst., einer zentral- und südamerikanischen Magnoliacee. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Gerbstoff, Harz. — Anwendung: Gegen Skorbut und als Antiperiodicum.

Wurmrinde, Cortex Andirae, von Andira retusa Kth., einer westindischen und mexikanischen Papilionacee. Bitter schmeckend. — Bestandteile: Ein Glucosid „Andisin". — Anwendung: Als Abführmittel und Wurmmittel.

Yohimberinde, Cortex Yohimboae, von Corynanthe Yohimbe Schum., einer westafrikanischen Rubiacee. 4—8 *mm* dicke, mit graubraunem Kork bedeckte, innen zimtbraune, im Bruche weiche und kurzfaserige, schwach bitter schmeckende Rinde. — Bestandteile: Yohimbin, s. d. — Anwendung: Als Aphrodisiacum.

Zimt (Ceylonzimt), Cortex Cinnamomi acuti Ceylanici (*D. A. 6*), von Cinnamomum ceylanicum Breyn, einer auf Ceylon kultivierten Laurinee. Etwa 0,35 bis 0,7 *mm* dicke, hellbraune, außen fein längsstreifige Rindenstücke, welche zu Röhren oder Doppelröhren eingerollt und zu mehreren ineinandergeschoben sind. Geruch und Geschmack eigenartig, aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Gerbstoff. — Anwendung: Als Gewürz und zur Darstellung von Zimtöl.

Zimt, chinesischer, Cortex Cinnamomi Cassiae, von Cinnamomum aromaticum Nees, einer südasiatischen Laurinee. Fußlange Röhren oder rinnenförmige Stücke, 0,5—3 *cm* weit, 1—3 *mm* dick, innen braun, mit bräunlichgrauem, rissigem Kork bedeckt oder vom Kork befreit und dann nur etwa 1 *mm* dick, hellbraun und längsadrig. Geruch und Geschmack eigenartig, aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Gerbstoff. — Anwendung: Als Gewürz und zur Darstellung von Zimtöl.

Zimt, weißer, Cortex Canellae albae, von Winterana canella L., einer westindischen Canellacee. Rinnenförmige, brüchige Stücke mit hellgelber, meist ebener Innenfläche und unebener, heller Außenfläche. Geruch und Geschmack schwach aromatisch. — Bestandteile: Ätherisches Öl (Eugenol, l-Pinen, Cineol, Caryophyllen), Mannit. — Anwendung: Als Magenmittel und als Gewürz.

9. Hölzer.

Blauholz, Campecheholz, Lignum campechianum (s. unter Farbstoffe, pflanzliche). — Bestandteile: Ätherisches Öl, Hämatoxylin, Gerbstoff. — Anwendung: Bei Durchfall und Ruhr, insbesondere als Färbemittel.

Guajacholz (Pockholz), Lignum Guajaci (*D. A. 6*), von Guajacum officinale L. und G. sanctum L., westindischen und zentralamerikanischen Zygophyliaceen. Das braune oder grünbraune, feste, harte, in Wasser untersinkende Kernholz. — Bestandteile: Harz, Saponin. — Anwendung: Als Blutreinigungsmittel und zur Darstellung von Guajacharz und Guajacsaponin.

Potenholz, Lignum Muira puama, Muira-puama, von Liriosma ovata, einer brasilianischen Oleacee, oder von Acanthea virilis, einer Acanthacee. Gelbes bis graubraunes Holz mit schwarzen Flecken. — Bestandteile: Aromatisches Harz. — Anwendung: Als Aphrodisiacum.

Quassiaholz, Lignum Quassiae (*D. A. 6*), von Quassia amara L., einer südamerikanischen Simarubee, und von Pikrasma excelsa Planch., einer auf Jamaica heimischen Simarubee. Gelblichweißes oder hellgelbliches, leicht spaltbares, stark bitter schmeckendes Holz. — Bestandteile: Quassiin, Quassol, Pikrasmin. — Anwendung: Als bitteres Magenstärkungsmittel, als Fliegengift und als Hopfensurrogat.

Rotholz (Fernambukholz), Lignum Fernambuc, von Caesalpinia echinata Lam., einer im tropischen Amerika heimischen Caesalpiniacee. Die Droge besteht aus dem roten Kernholz. — Bestandteile: Farbstoff. — Anwendung: Als Färbemittel (s. auch Rotholz unter Farbstoffe, pflanzliche).

Sandelholz, Lignum santalinum, von Santalum album L., einer ostindischen Santalinee. Das weiße Splintholz, rötlich und dunkel, konzentrisch gezont, hart und schwer, von aromatischem Geruch. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Harz. — Anwendung: Als Räuchermittel und zur Herstellung von Sandelöl.

Sandelholz, rotes, Lignum santalinum rubrum, von Pterocarpus santalinus L. fil., einer ostindischen Papilionacee. Das braunrote, harte, dichte und schwere, seidig glänzende, blutrote Kernholz, von schwachem, aromatischem Geruch. — Bestandteile: Santalin, Santal, Pterocarpin, Harz, Gerbstoffe. — Anwendung: Als blutreinigendes und Fiebermittel.

Sassafrasholz, Lignum Sassafras (*D. A. 6*), von Sassafras officinale Nees von Esenb., einer nordamerikanischen Laurinee. Das leichte, gut spaltbare, rötliche oder braunrötliche, fenchelartig riechende und aromatisch süßliche Wurzelholz. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Gerbstoff. — Anwendung: Als harntreibendes und Blutreinigungsmittel.

Tupelo-Quellholz, Lignum Tupelo, von Nyssa aquatica L., einer nordamerikanischen Santalacee. Das schwammige, leichte Wurzelholz. — Anwendung: Zu Quellstiften zur Erweiterung von Kanälen.

10. Drüsen.

Kamala (*D. A. 6*), von Mallotus philippinensis Müller Argov., einer auf den Philippinen heimischen Euphorbiacee. Der aus Drüsen und Büschelhaaren der Epidermis der Früchte bestehende Überzug, ein leichtes, weiches, nicht klebriges, geruch- und geschmackloses, braunrotes, mit wenigen graugelben Teilchen durchsetztes Pulver. — Bestandteile: Rottlerin, Isorottlerin, Homorottlerin, Harz. — Anwendung: Als Wurmmittel.

Lupulin (Hopfenmehl), von Humulus Lupulus L., einer deutschen Urticacee. Die aus den weiblichen Blütenständen abgesiebten Harzdrüsen, welche zwischen den Deckblättern des Fruchtzapfens und auf den Früchten selbst abgelagert sind; ein grünliches, glänzendes, klebriges, bitter-aromatisch, stark nach Hopfen riechendes Pulver. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Hopfenbittersäure, Harz, Bitterstoff, Gerbstoff, Cholin, Asparagin. — Anwendung: Als Anaphrodisiacum und gegen Blasenleiden.

11. Algen.

Agar-Agar (*D. A. 6*), von Gelidium corneum Lamour., einer in den japanischen und ostindischen Meeren heimischen Rhodophycee, und einigen anderen Algen-

arten. Kommt in strohhalm- bis fingerdicken, farblosen, blätterigen, auch in etwa 3 *cm* breiten Platten und in 4kantigen Stücken in den Handel, die aus der durch Kochen aus der Pflanze gewonnenen Gelatine bestehen. Über die Gewinnung in Japan s. *Chemische Ind.* **51**, 24 [1928]. — Bestandteile: Schleim und Gelose. — Anwendung: Als Abführmittel, Hustenmittel, Kleb- und Bindemittel, Hautüberzug und zur Herstellung biologischer Nährböden.

Blasentang, Fucus vesiculosus, eine im Atlantischen und Stillen Ozean heimische Fucacee. Blasiger, verzweigter, lederiger, gelblich durchscheinender Thallus mit Fruchtlagern an den Zweigenden. — Bestandteile: Schleim, Mannit, Jod- und Bromsalze. — Anwendung: Gegen Fettleibigkeit und Skrofulose, zur Herstellung von Jod.

Corsicanisches Wurmmoos, Helminthochorton, von Helminthochorton Ktz., einer im Atlantischen Ozean und im Mittelmeer vorkommenden Rhodomelee. Mehrfach gabelig geteilte, runde, dunkelbraune bis schwarze Fäden, von unangenehmem Geruch und salzigem Geschmack. — Bestandteile: Schleim, Salze, darunter Jodsalze. — Anwendung: Als Wurmmittel und gegen Skrofeln.

Irländisches Moos, Carrageen (*D. A 6*), von Chondrus crispus Lyngb., einer irländischen und nordamerikanischen Rhodophyllacee. Bis handgroßer, gelblicher, knorpeliger, durchscheinender, wiederholt gabelig verzweigter Thallus. — Bestandteile: Schleim, Proteinstoffe, Fett. — Anwendung: Als Hustenmittel, Nährmittel, Klebstoff und zu biologischen Nährböden.

Laminariastifte, Laminaria, von verschiedenen, im Atlantischen Ozean heimischen Laminariaarten. Die etwa 1 *cm* und weniger dicken, getrockneten, längsrunzlig-furchigen, hornartigen, harten, braunen, weißlich-salzig bestäubten Stiele. — Bestandteile: Algin, Laminarin, Laminariasäure, Jodsalze. — Anwendung: Zu Quellstiften, um Körperhöhlen zu erweitern.

12. Flechten und Flechtenstoffe.

Isländisches Moos, Lichen islandicus (*D. A. 6*), von Cetraria islandica Ach., einer europäischen und nordamerikanischen Ascolichene. 15 *cm* langer, bis 0,5 *cm* dicker, laubartiger, unregelmäßig verzweigter, mit bald breiteren, bald schmäleren Gipfeln versehener, am Grunde rinniger, auf der einen Seite grünlichbrauner oder brauner, auf der anderen grauweißlicher oder hellbräunlicher, mit weißen Flecken besetzter, kahler, am Rande gefranster Thallus von bitterem Geschmack. — Bestandteile: Cetrarsäure, Lichenin. — Anwendung: Gegen Husten, Katarrhe, Durchfall und Nierenleiden.

Lackmus, ein Farbstoff aus Lecanora- und Roccella-Arten, an den Küsten der afrikanischen Inseln vorkommenden Parmeliaceen. Zur Gewinnung werden die gemahlenen Flechten mit Ammoniak übergossen, dem Einflusse der Luft ausgesetzt und mit Kaliumcarbonat, Alaun und Kalk versetzt, worauf die resultierende blasse, dicke Flüssigkeit mit Kreide oder Gips gemischt, getrocknet und in Würfel geschnitten wird. — Bestandteile: Azolitmin, Farbstoff (s. Bd. **II**, 47, und Farbstoffe, pflanzliche). — Anwendung: Als Indicator und zur Herstellung von Lackmuspapier.

Lungenmoos, Herba Pulmonariae arboreae, von Sticta pulmonacea Ach., einer europäischen Parmeliacee. Bis 30 *cm* großer, oberseits grüner, unterseits rostfarbiger, weißfleckiger, in trockenem Zustande bräunlicher Thallus von schleimigbitterem Geschmack. — Bestandteile: Bitterstoff. — Anwendung: Gegen Lungenleiden.

13. Pilze.

Hirschbrunst, Fungus cervinus, von Elaphomyces granulatus Fr., einer europäischen Ascomycete. Knollenförmige Fruchtkörper mit derber Peridie, im Innern zwischen einer fädigen Masse staubförmige, schwarze Sporen. — Bestandteile: Bitterstoff. — Anwendung: Als ein die Brunst bei Haustieren hervorrufendes Mittel.

Holunderschwamm, Fungus Sambuci, Judasohr, von Exidia auricula Judae, einer europäischen Basidiomycete. Hin- und hergebogene, auch napfförmige, braune bis schwarze Fruchtkörper. — Bestandteile: Mykose, Schleim. — Anwendung: Zu Augenwässern.

Kefir, ein Pilzkonglomerat, nach MERCK enthaltend: Dispora caucasica sowie Schizomyceten nebst Saccharomyces-Arten. Graugelbliche, bis fingergliedgroße Knollen. — Anwendung: Zur Anfertigung eines gegorenen Getränkes aus Milch, gegen Lungen- und Magenleiden, auch als Diäteticum.

Lärchenschwamm, Agaricus, von Polyporus officinalis Fr., einer russischen Hymenomycete. Große, außen graue, wellenförmige, innen gelblichweiße, leichte, schwammige, bröckelige Fruchtkörper, deren Rinde in der Droge meist entfernt ist. Geschmack süßlich, kratzend. — Bestandteile: Agaricin, Agaricinsäure, Harz, Phytosterin. — Anwendung: Als Abführmittel, gegen Nachtschweiße der Phthisiker und in der Likörfabrikation.

Mutterkorn, Secale cornutum (*D. A. 6*), das auf Roggenfruchtknoten gewachsene Sklerotium von Claviceps purpurea (Fr.), Tul., einer europäischen Pyrenomycete. Schwärzlichviolette, oft matt bereifte, gerade oder gekrümmte, stumpf dreikantige, beiderseits verjüngte, oft längsgefurchte, zuweilen querrissige, 10—35 *mm* lange und 2,5—5 *mm* dicke Gebilde von sprödem, glattem, am Rande tief violettem, in der Mitte weißlichem oder hellrötlich-violettem Bruch. Es muß über gebranntem Kalk getrocknet, in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden und darf nicht älter als 1 Jahr sein. — Bestandteile: Ergotoxin, Ergotinin, Ergothionein, p-Oxyphenyläthylamin und andere Stoffe. — Anwendung: Als wehenbeförderndes und blutstillendes Mittel.

Wundschwamm (Feuerschwamm, Zunder), Fungus Chirurgorum, von Fomes fomentarius (L.) Fr. (Polyporus fomentarius Fr.), einer mitteleuropäischen Hymenomycete. Große Fruchtkörper mit senkrechten Röhren, über denen eine Zunderschicht liegt, die zum Zwecke des Gebrauches weich geklopft wird. — Anwendung: Als Blutstillungsmittel; mit Salpeter getränkt als Zunder.

14. Stärkemehle.

Marantastärke, Arrow-Root, von Maranta arundinacea L., einer in Westindien kultivierten Marantacee. Ein aus dem Rhizom gewonnenes, mattweißes, knirschendes, geschmack- und geruchloses Pulver, bestehend aus 25—54 μ großen, oft fast 4eckigen, rhomboedrischen oder 3eckigen, öfters auch keulen- oder birnförmigen, auch flachgedrückt-eiförmigen Körnern, die durch eine 2- oder 3strahlige Kernspalte und eine zarte exzentrische Schichtung gekennzeichnet sind. — Anwendung: Als diätetisches und Nährmittel.

Reisstärke, Amylum Oryzae (*D. A. 6*), von Oryza sativa L., s. Stärke.

Weizenstärke, Amylum Tritici (*D. A. 6*), von Triticum vulgare Vill., s. Stärke.

15. Gummiarten (s. d.). *16. Balsame* und *17. Harze* s. Bd. **II**, S. 70.

18. Andere Sekrete und ähnliche Stoffe.

Borneol (Borneocampher), Camphora sumatransis, s. Borneol unter Campher (Bd. **III**, 60) und Riechstoffe.

Campher, Camphora (*D. A. 6*), s. Campher (Bd. **III**, 60).

Carnaubawachs, Cera Carnauba, ein Ausscheidungsprodukt der Blätter von Corypha Cerifera Krey, einer brasilianischen Palme. Gelbliches, hartes, bei 84—86^{0} schmelzendes Wachs vom *spez. Gew.* 0,995—1,00. — Bestandteile: Cerotinsäuremyricyläther, freie Cerotinsäure und Myricylalkohol. — Anwendung: An Stelle von Wachs in der Technik (vgl. auch Wachs).

Chrysarobin (*D. A. 6*) (s. d. Bd. **III**, 433). Die durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigten Ausscheidungen aus den Höhlungen der Stämme von Andira araroba Aguiar, einer brasilianischen und ostindischen Papilionacee. Gelbes, leichtes, krystallinisches Pulver. — Anwendung: Bei Hautleiden.

Guaranapaste, Guarana, von Paullinia sorbilis Mart., einer brasilianischen Sapindacee. Die Droge besteht aus einer Paste, die aus den reifen, enthülsten, zerquetschten, mit Wasser zu einem Teige geformten und getrockneten Samen hergestellt wird. Sie bildet zylindrische, bis 20 *cm* lange, 4—5 *cm* dicke, harte, rotbraune Stücke von muscheligem Bruch und eigenartigem, bitterlichem Geschmack. — Bestandteile: Coffein, Gerbstoff. — Anwendung: Als Anregungsmittel und gegen Neuralgien.

Japanwachs, Cera Japonica, das Fett der Früchte von Rhus succedanea, einer nordamerikanischen und japanischen Anacardiacee. Gelbliche, harte, im Bruche muschelige und etwas glänzende Scheiben oder Tafeln vom *spez. Gew.* 0,977—0,978, bei 50—51° schmelzend. — Bestandteile: Palmitin, Palmitinsäure, Stearin, Arachin. — Anwendung: An Stelle von Wachs in der Technik.

19. Säfte und Extrakte (Milchsäfte s. Kautschuk).

Aloe (*D. A. 6*). Der eingekochte Saft der Blätter von afrikanischen Arten der Gattung Aloe. Glänzende, dunkelbraune Massen von eigenartigem Geruch und sehr bitterem Geschmack. Bruch glasglänzend, muschelig bzw. durchscheinend, rötlich, splitterig. — Bestandteile: Aloin, Aloeharz, Aloeemodin, Nigrin, Aloerot, ätherisches Öl. — Anwendung: Als Abführmittel und als Farbstoff.

Catechu (*D. A. 6*) s. B. **III**, 116.

Euphorbium (*D. A. 6*), der getrocknete Saft von Euphorbia resinifera Berg., einer marokkanischen Euphorbiacee. Unregelmäßige Stücke, welche die zweistacheligen Blattpolster, die Blütengabeln und die 3knöpfigen Früchte umhüllen und eine dementsprechend geformte Innenseite zeigen. Mattgelblich bis gelbbraun, geruchlos, von scharfem Geschmack. — Bestandteile: Euphorbin, Euphorbon, Harz, Kautschuk. — Anwendung: Als blasenziehendes Mittel.

Haschisch. Das gereinigte, alkoholische Extrakt der vom ätherischen Öl befreiten Cannabis sativa L., Var. indica, einer ostindischen Urticacee. — Bestandteile: Cannabin, Cannabinon, Cannabinol. — Anwendung: Als Beruhigungs- und Schlafmittel, auch als Berauschungsmittel.

Lakritzen, Succus Liquiritiae (*D. A. 6*), das fabrikmäßig dargestellte, eingetrocknete Extrakt von Glycyrrhiza glabra, Var. glandulifera Regel und Herder, einer in Südeuropa kultivierten Leguminose. Der Saft kommt meist in glänzenden, schwarzen, in der Wärme etwas erweichenden Stangen in den Handel, welche, in scharfkantige Stücke zerbrochen, meist eine Fabrikmarke tragen und süß schmecken. — Bestandteile: Glycyrrhizin, Asparagin und Zucker. — Anwendung: Gegen Katarrhe und als Geschmackskorrigens.

Manna (*D. A. 6*). Der durch Einschnitte in die Rinde von Fraxinus ornus L. gewonnene, an der Luft eingetrocknete Saft. Gerundete, flache oder rinnenförmige, krystallinische, trockene, blaßgelbliche, innen weiße, in Wasser leicht lösliche Stücke von honigartigem Geruch und süßem Geschmack. — Bestandteile: Mannit. — Anwendung: Als Abführmittel, auch als Zuckerersatz für Diabetiker.

Opium (*D. A. 6*). Der in Kleinasien durch Anschneiden der unreifen Früchte von Papaver somniferum L. gewonnene, an der Luft eingetrocknete Milchsaft. Opium kommt in Form verschieden großer, rundlicher, mehr oder weniger abgeplatteter, in Mohnblätter gehüllter, meist mit den Früchten einer Rumex-Art bestreuter Stücke in den Handel. Diese sind innen dunkelbraun, hier und da mit helleren Körnern durchsetzt, in frischem Zustande weich und zähe; mit der Zeit werden sie durch Austrocknen hart und spröde und brechen dann uneben. Geruch eigenartig,

betäubend, Geschmack bitter und etwas scharf. — Bestandteile: Opiumbasen (Morphin, Kodein, Pseudomorphin, Thebain, Papaverin, Kodamin, Laudamin, Laudanidin, Laudanosin, Tritopin, Mekonidin, Lantophin, Protopin, Kryptopin, Papaveramin, Narkotin, Gnoscopin, Oxynarkotin, Narcein, Hydrokotarnin, Xanthalin), Mekonin und Mekonsäure. — Anwendung: Als Narkoticum, gegen Durchfall und zur Darstellung von Opiumalkaloiden (s. d.).

B. Drogen aus dem Tierreiche.

Ambra. Konkremente aus dem Innern des Pottwals, Catodon macrocephalus Gray. Verschieden große, bis mehrere Kilogramm schwere, graue, von helleren Schichten durchzogene, in Wasser unlösliche, in heißem Alkohol, Äther und Ölen lösliche Stücke von angenehmem Geruch, welche bei etwa 60° schmelzen und angezündet mit rußender Flamme verbrennen. Unter dem Mikroskope läßt die Droge sog. „Sepiaschnäbel", Mundwerkzeuge von Kopffüßern, erkennen. — Bestandteile: Ambrain (eine cholesterinähnliche Substanz), fettes Öl. — Anwendung: In der Parfümerie; selten noch als Nervinum.

Austernschalen, Conchae praeparatae, die ausgekochten, gereinigten und pulverisierten Schalen der gemeinen Auster, Ostrea edulis. Ein weißliches, schweres, zwischen den Zähnen etwas knirschendes Pulver. — Bestandteile: Calciumcarbonat, geringe Mengen Phosphate, Bromide und Jodide. — Anwendung: Zu Zahnpulver und in der Technik.

Bibergeil, canadisches, Castoreum canadense, die paarigen, mit dem Geschlechtsapparate verbundenen Beutel des amerikanischen Bibers, Castor fiber L., Var. canadensis, einer in Nordamerika heimischen Castoridee. Die Beutel bestehen aus zwei äußeren, nicht leicht abzutrennenden, und inneren, wenig erkennbaren Häuten, welche eine in trockenem Zustande glänzende, harte, dunkelbraune Masse durchsetzen, die ein hellbraunes, eigentümlich riechendes, scharf und bitterlich schmeckendes, bei 100° nicht schmelzendes Pulver gibt. — Bestandteile: Ätherisches Öl, Castoreumresinoid, Castorin, Cholesterin. — Anwendung: Als beruhigendes Mittel. — Das sibirische Bibergeil stammt von Castor fiber L.; es ist dem canadischen in jeder Hinsicht ähnlich, aber wesentlich teurer als dieses und nur noch selten im Handel.

Cochenille s. Farbstoffe, tierische.

Fliegen, spanische, Cantharides (*D. A. 6*), Lytta vesicatoria Fab., ein Käfer aus der Familie der Coleopteren. Glänzend grüne, besonders in der Wärme blau schillernde, 1,5—3 *cm* lange, 5—8 *mm* breite Käfer, von starkem Eigengeruch. — Bestandteile: Cantharidin, Fett, harzige Körper, Essigsäure und Harnsäure. — Anwendung: Zu blasenziehenden Pflastern, Tinkturen und hautreizenden Einreibungen, auch als tierisches Aphrodisiacum.

Galläpfel, Gallae (*D. A. 6*), sind die durch den Stich der Gallwespe Cynips tinctoria Hartig aus Triebknospen der Quercus infectoria Olivier entstandenen kugeligen und höckerigen, graugrün oder gelblich gefärbten Gallen, bis 2,5 *cm* im Durchmesser, oft mit dem etwa 3 *mm* großen Flugloch des Insektes versehen, oder mit Tierresten in dem etwa 5—7 *mm* großen mittleren Hohlraum. Die sehr harten Gallen zerspringen durch Schlag mit dem Hammer in weißliche oder braune Stücke von wachsglänzendem, körnigem oder strahligem Bruch. Der Geschmack der Galläpfel ist ausgesprochen und anhaltend herb. — Bestandteile: Hauptsächlich Gallusgerbsäure (bis 70%), neben 3% Gallussäure, 2% Ellagsäure, 3% Zucker, 2% Stärke. Undurchbohrte dunkle Gallen sind wertvoller als durchbohrte helle. — Anwendung: Feingepulvert als Streupulver, im Aufguß (10:50 bis 10:100) als zusammenziehendes Mittel, als Gegengift bei Alkaloidvergiftungen und zur Herstellung von Gallustinten und Gallussäure.

Hausenblase, Colla piscium (*D. A. 6*), Ichthyocolla, die innere Auskleidung der Schwimmblase verschiedener russischer Störarten, besonders Accipenser Huso L.

Man unterscheidet im Handel Klammern- oder Ringel-, Blätter- und Fadenhausenblase, auch Bücher-, Band- und Zungenhausenblase. Weißliche oder gelbliche, durchscheinende, schwer und faserig zerreißbare, in warmem Wasser lösliche, beim Erkalten sich gerinnend ausscheidende Substanz. — Bestandteile: Glutin, Kollagen. — Anwendung: Als Klebstoff und zur Herstellung von Kitten.

Hirschhorn, Cornu Cervi, Drehspäne aus Hirschgeweihen. — Bestandteile: Calciumcarbonat, Calciumphosphat, Leim. — Anwendung: Als Zusatz zu Brusttee und zur Bereitung von Gallerten.

Sepiaschalen, Ossa Sepiae, die Rückenplatten des Tintenfisches, Sepia officinalis, 15—20 *cm* lange, in der Mitte 4—6 *cm* breite, ovale, auf beiden Seiten flach gewölbte, an der dicksten Stelle ungefähr 3 *cm* dicke, weißlich-gelbliche Gebilde mit rauher Oberfläche und scharfen Rändern. — Bestandteile: Calciumphosphat, Calciumcarbonat, Leim. — Anwendung: Zu Zahnpulvern und in der Technik.

Wachs, gelbes, Cera flava (*D. A. 6*), s. Wachs. ***Wachs,*** weißes, Cera alba (*D. A. 6*), s. Wachs.

Walrat, Cetaceum (*D. A. 6*), Blanc de baleine, der gereinigte, feste Anteil des Inhalts besonderer Höhlen im Körper der Pottwale, hauptsächlich des Physeter macrocephalus Lac. Weiße, glänzende, im Bruch großblätterig-krystallinische, fettig anzufühlende Stücke, welche bei 45—54° zu einer farblosen, klaren, schwach, aber nicht ranzig riechenden Flüssigkeit schmelzen. Walrat ist in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und siedendem Weingeist löslich und schmeckt mild und fade. *Spez. Gew.* 0,940—0,945. — Bestandteile: Palmitinsäurecetyläther, Äther der Laurin-, Stearin- und Myristinsäure mit den Resten der Alkohole Lethal, Methal und Stethal. — Anwendung: Zu Salben, Schminken, Lichten, Seifen.

C. *Mineralische Drogen und Erdfette.*

Asphalt, Asphaltum, s. Bd. I, 639.

Bolus, weißer, Bolus alba (*D. A. 6*), Argilla, weißer Ton, s. Bd. II, 539.

Ceresin (*D. A. 6*) (Paraffinum solidum), weiße, feste, geruchlose, mikrokrystallinische, bei 68—72° schmelzende Massen, die zu Salben, Kerzen, sowie allgemein an Stelle des Bienenwachses verwendet werden. Über Herstellung s. Erdwachs. Unter dem Namen Paraffinum liquidum kommt eine aus den Rückständen der Petroleumdestillation (s. Erdöl) gewonnene, klare, farblose, geruch- und geschmacklose, ölartige Flüssigkeit vom *spez. Gew.* etwa 0,885 und vom *Kp* etwa 360° in den Handel, die zu Salben und in der Technik verwendet wird (s. auch Erdwachs).

Ozokerit, Mineralwachs, s. Erdwachs.

Vaselin, weißes, Vaselinum album (*D. A. 6*), ist ein aus den Rückständen der Petroleumdestillation gewonnenes, gebleichtes Mineralfett. Es bildet eine weiße, zähe Masse von gleichmäßiger, weicher Salbenkonsistenz, welche beim Erwärmen zu einer klaren, farblosen, blau fluorescierenden, geruchlosen Flüssigkeit schmilzt. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Weingeist, leicht löslich in Chloroform und in Äther. *Schmelzp.* 35—40°. — Bestandteile: Hochmolekulare Kohlenwasserstoffe, s. auch Erdöl. — Anwendung: Zu Salben.

Vaselin, gelbes, Vaselinum flavum, wird ebenfalls aus den Rückständen der Petroleumdestillation gewonnen. Es verhält sich wie weißes Vaselin, nur mit dem Unterschiede, daß es von gelber Farbe ist. In der Technik wird es gebraucht zu Parfümextraktionen, zu kosmetischen Zwecken, zu Modellierton, zur Herstellung von Leder-, Waffen- und Maschinenfett, Schuhcreme, Seife, Putzpasta u. s. w.

Literatur: A. FALCK, Die offizinellen Drogen und ihre Ersatzstoffe. Leipzig 1928. — Wichtigste andere Bücher über Drogen bringen: WIESNER, Die Rohstoffe des Pflanzenreiches. 3. Aufl. Leipzig 1914—21. — THOMS, Handbuch der praktischen und wissenschaftlichen Pharmazie. Bd. VI. Berlin und Wien 1927. — H. ZÖRNIG, Arzneidrogen. Leipzig 1909—13; mit ausführlichen Literaturangaben. — TSCHIRCH. Handbuch der Pharmakognosie. 3. Bd. 1909—17.

Vogtherr (*Siedler*).

Droserin (R. und O. WEIL, Frankfurt a. M.), Tabletten aus den wirksamen Bestandteilen der Droseraceen. Anwendung gegen Keuchhusten. Droserin-Sirup mit 1% Brom und 5% Baldrian. Droserin-Liniment zur Einreibung. *Dohrn.*

Drosithym (BÜRGER, Wernigerode), Dialysat aus Drosera- und Thymusblättern. Anwendung gegen Keuchhusten. *Dohrn.*

Druckblau und **Druckschwarz** (*I. G.*) sind Farbstoffe für den Wolldruck. Druckblau wurde 1895 von BOHN erhalten durch Behandeln von 1,8-Dinitronaphthalin mit Natriumsulfid bei Gegenwart von Bisulfit und Natronlauge (*D. R. P.* 88236). Druckschwarz, 1896 von BOHN durch alkalische Reduktion von 1,5- und 1,8-Dinitronaphthalin mit Natriumbisulfit und Traubenzucker erhalten. *D. R. P.* 88236, 92472. Die blauschwarzen Pulver lösen sich in Wasser mit blauvioletter Farbe, in Alkohol sind sie unlöslich. *Ristenpart.*

Druckerei (Zeugdruck) hat die Aufgabe, Gewebe mit ein- oder mehrfarbigen Mustern zu versehen.

Historisches. Die Druckkunst ist uralt, und ihre Anfänge dürften bereits mit den ersten färberischen Versuchen der Menschheit zusammenfallen. Diese sind ursprünglich wohl im Bemalen der Körper, im Tätowieren u. s. w., zu suchen; später hat man die Vorlagen, die entweder der Natur entnommen oder durch die Färber ersonnen wurden, auf Gewänder und Kleidungsstücke übertragen. Es ist ohne weiteres anzunehmen, daß die ursprünglich angewendeten Mittel sehr roh waren; doch wurden sie im Laufe der Zeit mehr und mehr vervollkommnet, bis sie zur jetzigen Blüte und Entwicklung gelangten.

Die ältesten Druckmuster, die wir haben, stammen aus Indien, Persien und Ägypten, und es darf, wie auch für andere Gewerbe, vielleicht Indien in erster Linie als die Heimat der Druckkunst bezeichnet werden. Im Ramayana, einem der ältesten Werke in Sanskrit, findet man öfters gefärbte bzw. bedruckte Stoffe erwähnt; und zahlreiche in die modernen Sprachen übergegangene Ausdrücke, wie Kaliko, Madapolam, Bandanas u. s. w., sind unbestritten indischen Ursprungs. In der französischen Sprache ist jetzt noch der Ausdruck „Indiennes" für bedruckte Baumwollware allgemein üblich. Einzelne der ursprünglich ausgeübten Verfahren sind jetzt noch im Gebrauch; so das Einbinden gewisser Stellen des Stoffes, wodurch das Eindringen der Farbe beim Färben, in der Küpe z. B., verhindert wird. Nach diesem Verfahren werden jetzt noch die japanischen Shiboris gefärbt. Auch die Wachsreserve, die das Einfärben an den mit Wachs bedeckten Stellen verhindert, ist uralt. Infolge des Rissigwerdens der Wachsschicht beim Färben entstehen übrigens charakteristische, geäderte Muster, welche als Batik im Heimatlande sich stets noch der alten Beliebtheit erfreuen. Der örtliche Aufdruck von Farben mittels entsprechend geformter Model scheint allerdings erst viel später aufgekommen zu sein, und jahrhundertelang erfolgte die Bemalung ausschließlich von Hand HERODOT (484 v. Chr.) erwähnt solche Malverfahren (lib. I, cap. CCIII), die in Kaukasien ausgeübt wurden, und STRABON (lib. XV) gibt ein Verzeichnis der Drogen und Farbstoffe, die zu seiner Zeit im Gebrauch waren. Bei PLINIUS (lib. XXXV, § 42) finden wir die Herstellung bunter Muster durch Verwendung verschiedener Beizen beschrieben. Indem man die Beizen in geeigneter Weise auf den Stoff aufbringt und nachher mit einem passenden Farbstoff ausfärbt, erhält man je nach der verwendeten Beize verschiedene Töne auf anders gefärbtem Grunde. Auch in Indien waren solche Verfahren üblich; die Beizen wurden mit Hilfe eines kleinen Schwammes, der an einem Halter befestigt war, aufgetragen, dann mittels Kuhkots fixiert und angefärbt. Die Chinesen scheinen zunächst ausgeschnittene Model gebraucht zu haben; durch Überfahren mit Farbe werden nur die ausgesparten Stellen angefärbt; vielleicht haben sie auch die erhabenen Model zur örtlichen Musterung zuerst verwendet.

Obgleich die Druckkunst bis zum Anfange unserer Zeitrechnung erhebliche Fortschritte gemacht hatte, finden wir nur wenig darüber verzeichnet, da die Römer bekanntlich die Ausübung der Gewerbe, als eines freien Mannes unwürdig, vernachlässigten. Dasselbe gilt von der ganzen Zeit bis zum 17. Jahrhundert, wo wir erst wieder authentische Nachrichten über die Ausübung der Druckerei vorfinden. Es darf hierbei nicht unerwähnt bleiben, daß die Herstellung bunter Muster in dieser Zeit wohl meist auf dem Webstuhle erfolgte; die Erzeugnisse des Mittelalters, wie Teppiche, Wanddecken (Gobelins u. s. w.), zeigen eine hohe Entwicklungsstufe dieses Industriezweiges[1].

Die Holländer waren wohl die ersten, welche in Europa gegen das Ende des 17. Jahrhunderts die in Indien gelernten Verfahren zur Anwendung brachten. Als Reserve diente Wachs; das Auftragen der Beizen erfolgte mittels Pinsels; überhaupt wurden sämtliche Manipulationen von Hand ausgeführt. Hauptsitz der neuen Industrie war Amsterdam; später kam sie auch nach Bremen und Hamburg. Hauptsächlich wurden sog. Patnas in Rot und Schwarz und einfarbige Surates in Rot und Violett hergestellt. Ein französischer Hugenotte brachte die Druckverfahren der Holländer nach England; er hatte sie in Holland erlernt und gründete die erste englische Druckfabrik (1690 nach PERSOZ). Ungefähr zur gleichen Zeit entstanden hauptsächlich in Südfrankreich, dann auch in der Normandie eine Reihe kleinerer Druckfabriken, die in der Hauptsache von Hugenotten betrieben wurden, aber durch die Aufhebung des Edikts von Nantes (1685), welche eine Auswanderung der Besitzer zur Folge hatte, meist eingingen. Umsomehr, als nach dem Tode COLBERTS durch ein

[1] R. FORRER, Die Kunst des Zeugdrucks vom Mittelalter bis zur Empirezeit.

königliches Edikt (1686) der Verkauf von bedruckten Kattunen verboten wurde, weil man eine Schädigung der einheimischen Wollindustrie befürchtete. So kam es, daß die vertriebenen Hugenotten die Druckerei nach den Nachbarländern brachten.

Über die Einführung dieser Industrie in Deutschland herrscht wie für England eine gewisse Unsicherheit. Nach DONNERSDORF soll man bereits 1523 in Augsburg Baumwollware bedruckt haben; möglicherweise handelt es sich aber bloß um Ölmalerei. HEINRICH V. SCHÜLE, welcher als Begründer der Druckerei in Deutschland gilt, errichtete seine Fabrik in Augsburg erst 1750, also zu einer Zeit, wo die Schweiz und das Elsaß bereits eine führende Stellung einnahmen.

Es war ebenfalls ein französischer Hugenotte, JEAN DELUZE, der als Begründer der schweizerischen Druckindustrie anzusprechen ist. Er ließ sich 1689 im Kanton Neuenburg nieder und gründete hier seit 1716 mehrere Fabriken. Sein Sohn führte das väterliche Geschäft in Biel weiter, und die Firma PASQUIER & POURTALÈS war mit ihren zahlreichen Filialen eine der angesehensten. Es war unvermeidlich, daß die rasch aufblühende Industrie, die sich als gewinnbringend erwies, bald überall Nachahmer fand. Erleichtert wurden die auswärtigen Neugründungen dadurch, daß gelernte Arbeiter angeworben wurden, was durch die Verhältnisse in der Schweiz besonders leicht war. So entstanden Druckereien in der Nähe von Basel, im Kanton Glarus und insbesondere in Mülhausen, welches über 100 Jahre eine führende Rolle auf dem Gebiete des Kattundrucks einnehmen sollte.

Die Geschichte der Mülhausener Druckindustrie verdient daher eine eingehendere Besprechung. Die erste Druckerei wurde hier 1746 von SAMUEL KOECHLIN, J. H. DOLLFUS und J. J. SCHMALZER gegründet[1] (sie besteht heute noch unter der Firma GEBR. KOECHLIN A.-G.). Nach Überwindung der ursprünglichen Schwierigkeiten war der pekuniäre Erfolg ein solcher, daß in der freien Reichsstadt, die bis dahin nur Ackerbau betrieben hatte, sich die neue Industrie rasch und kräftig entwickelte, wobei die finanziellen Hilfsmittel des benachbarten reichen Basel in Anspruch genommen wurden. Als 1798 die Vereinigung Mülhausens mit Frankreich erfolgte und damit die noch bestehenden Zollgrenzen fielen, steigerte sich der Absatz der bedruckten Kattune noch weiter, und es entstanden auch außerhalb Mülhausens eine Reihe Fabriken: in Wesserling, Thann, Sennheim, Münster, später auch in Lörrach, von denen die Fabriken in Wesserling, Thann und Lörrach jetzt noch Weltruf besitzen. Die Produktion war, mit den jetzigen Zahlen verglichen, sehr gering; sie betrug gegen 1800 in 22 Fabriken jährlich kaum mehr als 40 000 Stücke à 100 *m*, während jetzt eine große Firma nahezu das 5fache erzeugen kann.

Das Ende des 18. und der Anfang des 19. Jahrhunderts brachten für den Kattundruck weitgehende Umwälzungen. In diese Zeit fällt nicht nur die Erfindung der Dampfmaschine, der Spinnmaschine und des mechanischen Webstuhls; auch die chemische Großindustrie wird durch LEBLANC für die Sodafabrikation und durch TENNANT für die Chlorkalkgewinnung gegründet. Es würde viel zu weit führen, den Einfluß dieser Erfindungen auf die Entwicklung des Kattundrucks hier verfolgen zu wollen. Eine weitere tiefgehende Umwälzung brachte dann die Einführung der Walzendruckmaschine. Bis dahin war ausschließlich der Handdruck mit erhabenen Modeln üblich gewesen. Ein Schotte erfand 1770 ein Verfahren zum kontinuierlichen Bedrucken der Stoffbahn mit Hilfe einer tiefgravierten Kupferwalze; das Verfahren wurde zuerst von CHARLES TAYLOR und THOMAS WALKER gebraucht. Auf dem Kontinent wurde die erste Walzendruckmaschine 1803 von dem berühmten Zeugdrucker OBERKAMPF (1738–1815) aufgestellt, der bereits 1759 in Jouy-en-Josas eine später weltbekannte Druckerei gegründet hatte. Sie war von einem Mechaniker LEFEBVRE aus Paris gebaut und gestattete bereits etwa 3000 *m* Stoff pro Tag zu bedrucken. Daher fand sie raschen Eingang in die elsässischen Fabriken. Die bald nachher einsetzende Kontinentalsperre brachte es mit sich, daß, während die Engländer hauptsächlich die mechanische Seite der Druckerei förderten, auf dem Kontinent mehr die chemischen Verfahren zur Entwicklung kamen. Es seien insbesondere die Arbeiten von DUFAY, HELLOT, MACQUER, CHAPTAL, BERTHOLLET, VAUQUELIN u. s. w. genannt, welche die Druckkunst wesentlich förderten. Aus dieser Zeit stammt die Einführung des Berlinerblaus, der Arsensulfide, des künstlichen Ultramarins, der Chromfarben, des Manganbisters u. a. m. Die Verbindung dieser Mineralfarben mit den mit Krapp auf Tonerde- und Eisenbeize erzeugten Tönen (rot, violett, schwarz), dann mit Indigo, Indigocarmin, Catechu, Cochenille, Blauholz und Rotholz gestattete den damaligen Koloristen, von denen besonders J. MICHEL HAUSSMANN in Kolmar und DANIEL KOECHLIN-SCHUCH in Mühlhausen genannt seien, die mannigfaltigsten Farben und Farbenzusammenstellungen hervorzubringen. Die damalige Fabrikation war selbstredend sehr umständlich; trotzdem ist die erzeugte Ware auch in künstlerischer Hinsicht ganz bemerkenswert.

Nach 1815 wurden die Beziehungen zwischen England und dem Kontinent wieder hergestellt, und so konnte auch letzterer der Verbesserungen teilhaftig werden, welche die Engländer in maschineller Richtung erreicht hatten. Durch die stetigen Fortschritte wurde die Druckkunst auch in künstlerischer Hinsicht derart gefördert, daß sie von den ursprünglichen Vorlagen der indischen Muster abgehen und eigene Muster erzeugen konnte, die künstlerisch und ästhetisch befriedigten. So wurden England und der Kontinent nach und nach in die Lage gebracht, zu exportieren und selbst die Länder zu versorgen, aus denen sie früher die Kattune bezogen hatten. Eine tiefgehende Umwälzung brachte dann weiter in den Sechzigerjahren des vorigen Jahrhunderts die Entdeckung und Einführung der künstlichen Farbstoffe oder Teerfarbstoffe, welche eine erhebliche Vereinfachung der Druckmethoden zur Folge hatten. Die Fixierung der zuerst entdeckten basischen Farbstoffe erfolgte zunächst mit Albumin, seit 1861 dagegen mittels Tannin-Brechweinsteins, nachdem TH. BROOKS diese wichtige Methode erfunden hatte. Zwei Jahre später ist eine weitere epochemachende Erfindung zu verzeichnen, die des Anilinschwarz durch LIGHTFOOT, welche aber erst durch die Verwendung von Schwefelkupfer durch LAUTH (1865) für den Kattundruck verwendbar wurde. Einen weiteren

[1] Histoire documentaire de l'Industrie de Mulhouse. 1902, 293.

Markstein bilden die Synthese des künstlichen Alizarins (s. d. Bd. I, 196) durch GRAEBE und LIEBERMANN (1869) und die bald darauf eingeführte Fabrikation dieses Farbstoffs, welche sehr rasch, in wenigen Jahren, den Krapp vollständig verdrängte. Die Einführung der Türkischrotöle (WUTH und STORCK, 1874) bewirkte dann weiter tiefgehende Umwälzungen in der Türkischrotfärberei und -druckerei, die sich in dem vereinfachten Neurotverfahren (H. KOECHLIN, 1874) verdichteten.

Seit 1870, dem Zeitpunkt der Einführung des künstlichen Alizarins, folgen die Erfindungen einander außerordentlich rasch. Die große Entwicklung der Farbenindustrie brachte es mit sich, daß nun auch die Farbenfabriken an dem Ausbau der Druckmethoden teilnahmen, und die große Fülle der erzeugten Farben bedingt notwendigerweise neue Anwendungsmethoden und neue Druckverfahren. Es können hier nur kurz die wichtigsten Daten verzeichnet werden.

1876 entdeckt STROBEL zufällig das Nitroalizarin, 1877 PRUD'HOMME das Alizarinblau, welches durch Behandeln mit Bisulfit von BRUNCK löslich gemacht wird und sich dann ausgedehnter Verwendung im Kattundruck erfreut. Der wichtige Indigoätzartikel (CAMILLE KOECHLIN) mit Bichromat und Säure stammt auch aus den Siebzigerjahren; er wird neuerdings durch das Sulfoxylatverfahren verdrängt, hat aber fast 1/2 Jahrhundert eine erste Bedeutung besessen. 1883 veröffentlichten SCHLIEPER und BAUM ihr Verfahren zur Fixierung von Indigo mittels Glucose auf Weiß bzw. Türkischrot mit gleichzeitiger Ätzung des Rotes, und aus demselben Jahre stammt der von PRUD'HOMME entdeckte Bunt- und Weißreserveartikel unter Anilinschwarz, dessen Bedeutung jetzt noch unerreicht dasteht.

Die Chloratätze wurde 1885 zuerst gebraucht, und 1889–1890 fand die wichtige Einführung der auf der Faser erzeugten Azofarben statt, welche mehreren Erfindern zu verdanken ist und sich seitdem ebenfalls mächtig entwickelt hat. Weitere Artikel aus dieser Periode sind der Tanninätzartikel (BINDER 1887) und der Kreppartikel durch Aufdruck von *konz.* Natronlauge. Die Einführung der Diaminfarben (1884), des künstlichen Indigos (1898), der Schwefelfarben (gegen 1900), des Indanthrens (1902) und neuerdings der Küpenfarben (seit 1906) und der Indigosole (seit 1923) verdienen ebenfalls Erwähnung, da sie die Druckverfahren weitgehend beeinflußt haben. In den ersten Jahren des 20. Jahrhunderts ist vor allem die Einführung der beständigen Hydrosulfite und Sulfoxylate hervorzuheben (1903), die eine durchgreifende Änderung in den Ätzmethoden bewirkt hat. Wie in allen Industriezweigen laufen schließlich die neuen Verfahren alle darauf hinaus, den gewünschten Effekt auf möglichst einfachem Wege zu erzielen. So haben die umständlichen Beiz- und Färbeverfahren vielfach den direkten Druckmethoden weichen müssen; dies erklärt den Erfolg des p-Nitranilinrots gegenüber Alizarinrot, den Ersatz von Blauholzschwarz durch Anilinschwarz u. s. w. Gleichzeitig ist auch nicht zu verkennen, daß die Druckerei auch den modernen Echtheitsbestrebungen nicht fremd geblieben ist, und die Einführung der Küpenfarben entspricht diesen Anforderungen.

Allgemeines über Druckerei.

Die Druckerei bezweckt eine örtliche Färbung im Gegensatz zur Färberei, insbesondere der Glattfärberei, bei welcher die gesamte Stoffbahn bzw. das ganze Gut gleichmäßig in einer Farbe gefärbt werden. Es läßt sich allerdings auch auf dem Wege der Färberei Musterung erzielen, doch sind dies spezielle Verfahren, deren Anwendung immer beschränkt geblieben ist.

Bunte oder gemusterte Ware wird auch durch die Weberei, speziell die Buntweberei, hergestellt, und es dürfte die Druckerei vielfach als Ersatz der Buntweberei betrachtet werden. In manchen Fällen kann eben die Musterung eines Gewebes durch die Druckerei auf billigerem Wege erreicht werden, als es die Weberei zu tun vermag. Es muß aber doch hervorgehoben werden, daß die Buntweberei niemals entbehrt werden kann und für gewisse Artikel der Druckerei überlegen ist.

Das zu bedruckende Material kann in verschiedenem Bearbeitungszustande vorliegen, meist aber wird Stückware bedruckt. Die Zeugdruckerei, wie man sie nennen kann, ist bei weitem der wichtigste Zweig der Druckerei. Weiter werden dann bedruckt: lose Fasern, Vorgespinst und insbesondere Kammgarn (Vigoureuxdruck), Garn im Flamm- und Kettendruck; weiter können auch Bänder, Litzen, Hüte u. s. w. bedruckt werden.

Die Stoffdruckerei selbst kann in verschiedener Weise durchgeführt werden, und je nach den verwendeten mechanischen Verfahren kann man unterscheiden:

1. Handdruck; 2. Perrotinendruck; 3. Walzen- oder Rouleaudruck.

Dies sind die drei wichtigsten Verfahren; die örtliche Färbung kann aber auch auf anderem Wege, nämlich durch Spritzdruck, lithographischen Druck u. s. w., erreicht werden. Am ältesten ist der Handdruck, der bis Anfang des 19. Jahrhunderts ausschließlich angewendet wurde. Das Muster wird in einen Holzklotz aus Buchenholz eingeschnitten oder gestochen, so daß es erhaben ist. Wird der so erhaltene Druckmodel mit Farbe versehen und auf die gespannte Stoffbahn aufgedruckt, so erhält man eine Wiedergabe des Musters; man kann durch Wiederholung dieses Vorgangs das Muster beliebig vervielfältigen und die gesamte Stoffbahn entsprechend

bemustern. Es wird ohne weiteres einleuchten, daß diese Art der Druckerei außerordentlich umständlich ist und nur geringe Produktion gestattet. Trotzdem ist sie jetzt noch üblich und gebräuchlich für schwierige Muster, wenn diese zahlreiche Farben aufweisen oder zu groß sind, um auf den Walzendruckmaschinen ausgeführt zu werden; dann auch für solche Muster, bei denen jede Einzelfarbe besonders leuchtend und lebhaft sein soll. Man wird es aber verstehen, daß man bestrebt war, den umständlichen Handdruck durch ein kontinuierliches Verfahren zu ersetzen. Dieses Ziel wurde Ende des 18. Jahrhunderts mit Hilfe der Walzendruckmaschine, öfters auch Rouleau genannt, erreicht. Der nächstliegende Gedanke wäre natürlich gewesen, statt erhabener, ebener Platten, wie sie im Handdruck gebräuchlich sind, entsprechend erhabene gestochene Walzen zu verwenden, die in angemessener Weise mit Farbe versehen würden und diese dann in ununterbrochener Weise an die Stoffbahn abgegeben hätten. Jedoch hat sich diese Druckart, welche z. B. in der Tapetendruckerei üblich ist, in die Kattundruckerei nur in letzter Zeit eingeführt. Es hat sich hier vor allem ein anderes Verfahren eingebürgert, welches darin besteht, auf einer Metallwalze, insbesondere Kupferwalze, das Muster vertieft anzubringen. Die der Walze zugeführte Farbe tritt in die Vertiefungen und füllt sie aus; durch eine passende Vorrichtung wird dafür gesorgt, daß die Farbe nur an diesen Stellen haften bleibt, und die Abgabe an die Stoffbahn erfolgt dadurch, daß diese unter starkem Druck in die Vertiefungen hineingepreßt wird. Diese Art der Ausführung ist bei weitem die wichtigste geworden und hat sich nach Überwindung der anfänglichen Schwierigkeiten sehr rasch eingeführt und allgemein bewährt.

Eine Zwischenstellung zwischen Handdruck und Rouleaudruck nehmen eine Reihe von Maschinen ein, bei denen das Prinzip des Handdrucks bewahrt wird, aber das Andrücken des ebenen Models an die Stoffbahn auf maschinellem Wege erfolgt. Von den verschiedenen Ausführungsformen, die dieser Gedanke zuläßt, hat sich vor allem die nach ihrem Entdecker PERROT (1834) genannte Perrotine bewährt, die noch vielfach in Blaudruckereien anzutreffen ist.

Eine Druckmaschine mit erhaben gestochener Druckwalze ist die Druckmaschine von SAMUEL, die besonders in der Lyoner Gegend Verwendung gefunden hat. Dann sei kurz bemerkt, daß auch der Kammzugdruck und der Garndruck mit erhabenen Walzen erfolgt. Speziellere Druckverfahren, die von den eben erwähnten abweichen, sollen an späterer Stelle erläutert werden.

Im Prinzip besteht zwischen den verschiedenen Druckmethoden bloß in mechanischer Hinsicht ein Unterschied, während die chemischen Methoden dieselben bleiben. Doch kann aus später zu erörternden Gründen nicht ohne weiteres die Übertragung der für eine bestimmte Druckart ausgearbeiteten Vorschriften auf die andere Druckart erfolgen; es muß stets eine entsprechende Anpassung erfolgen.

Die Druckerei wurde oben als eine örtliche Färberei — im weitesten Sinne des Wortes — bezeichnet. Würde man aber die wässerige Farbstoff- oder Beizenlösung ohne weiteres auf die Gewebebahn aufbringen, so würde das Muster nicht scharf stehen bleiben, sondern infolge der Capillarität auslaufen und ganz verschwommen mit ausgelaufenen Rändern erscheinen. Die erste Bedingung, die also in der Druckerei im Gegensatz zur Färberei erfüllt werden muß, ist, daß der zu bedruckenden Farbe eine solche Zähigkeit erteilt wird, daß das erhaltene Muster ganz scharf erscheint. Dies wird durch Zusatz verschiedener Klebe- oder Steifungsmittel erreicht, die man ihrer Rolle gemäß als Verdickungsmittel bezeichnet.

Es müssen also verdickte Farben zur Verwendung kommen. Die Zähigkeit der Farben, d. h. ihr Verdickungsgrad, wird von verschiedenen Faktoren abhängig sein und richtet sich nach dem Verwendungszweck, z. B. nach dem gewünschten Grade des Eindringens in die Stoffbahn u. a.; doch ist das Verdicken in der Druckerei

unbedingt geboten. Die nähere Zusammensetzung der Druckfarbe richtet sich dann weiter nach dem zu erreichenden Ziele und wird bei den einzelnen Kapiteln näher zu erläutern sein.

Es wird aber zunächst nötig sein, einen allgemeinen Überblick über die verschiedenen Druckmethoden zu geben, um eine bessere Einteilung der verschiedenen Ausführungsarten der Druckverfahren kennenzulernen.

I. Das einfachste Druckverfahren besteht darin, die verdickte Farbe direkt auf das Gewebe aufzubringen, so daß gefärbte, helle oder dunkle Muster auf weißem Boden entstehen. Deckt das Muster die größere Fläche der Stoffbahn, so erhält man weiße Stellen auf gefärbtem Grunde oder Boden; man bezeichnet ein solches schweres Muster vielfach auch als Decker, während die leichteren Muster öfters Passerfarben benannt werden. Es kann das Bedrucken mit dunklen Farben auch auf hellfarbigem Grunde erfolgen, oder es kann die bedruckte Ware nachträglich in hellen Farben ausgefärbt werden, wodurch wieder zahlreiche Variationen möglich sind.

II. Man kann aber auch weiße oder bunte Muster auf gefärbtem Grunde in der Weise erzeugen, daß man das Gewebe zunächst mit einem passenden Farbstoff glatt ausfärbt. Auf die glattgefärbte Ware druckt man nun eine Farbe[1] auf, welche bei entsprechenden Operationen den Farbstoff zerstört, wegätzt, so daß schließlich weiße Muster auf gefärbtem Grunde entstehen. Eine solche Farbe bezeichnet man als eine Ätzfarbe. Dasselbe Verfahren gestattet, außer Weißätzen auch Buntätzen zu erzeugen, wobei gefärbte Ätzmuster auf anders gefärbtem Grunde erzeugt werden. Beispiele hierfür sind: der Hydrosulfitätzartikel auf direkten Azofarben, bzw. auf solchen, die auf der Faser erzeugt werden, Ätzfarben auf Küpenblau u. s. w. Natürlich wird der so erzielte Effekt vielfach sich mit dem Effekt decken, der durch das direkte Druckverfahren erzielt wurde. Ob dem einen oder dem anderen Verfahren der Vorzug zu geben ist, wird nicht nur von dem Muster abhängen, sondern auch von der Farbe des Bodens. Im allgemeinen wird es sich empfehlen, kleine, scharfe Muster auf dem Ätzwege herzustellen, während, wenn viel Weiß übrig bleiben soll, der direkte Druck des Bodens geeigneter erscheint. Beim Ätzen von hellen Böden kann neben der weißen oder bunten Ätzfarbe auch Schwarz aufgedruckt werden, wodurch weitere Kombinationen erzielt werden können.

III. In dem eben skizzierten Ätzverfahren wird der farbige Boden an den zu bemusternden Stellen in passender Weise entfärbt bzw. zerstört. Man kann dasselbe Resultat auch auf anderem Wege erzielen, indem man durch Aufdruck eines geeigneten Mittels das nachherige Anfärben der Stoffbahn an den bedruckten Stellen verhindert. Dieses Verfahren trägt den Namen Reserveverfahren, und die Schutzfarbe wird als Reserve bezeichnet. Die Reserve kann entweder mechanisch wirken, wie z. B. bei den S. 747 erwähnten Shibori- und Batikartikeln, oder rein chemisch, wie im PRUD'HOMME-Artikel (weiße und bunte Reserven unter Anilinschwarz), oder endlich gleichzeitig mechanisch und chemisch, wie der Schutzpapp in der Blaufärberei. Der Reserveartikel ergibt schließlich denselben Effekt wie der Ätzartikel; er ist aber unter anderem dem Ätzartikel dann vorzuziehen, wenn der gefärbte Boden schwer ätzbar ist und eine Faserschwächung zu befürchten ist. Natürlich kann der Reserveartikel auch bunt ausgeführt werden, wenn man der Reserve bestimmte Farbstoffe zugibt, die direkt fixiert oder nachträglich entwickelt werden.

Eine Kombination des Ätzartikels mit der Reserve ist die Ätzreserve, die einerseits einen farbigen Boden ätzt, andererseits gleichzeitig als Reserve unter einer weiteren Überdruckfarbe dient, diese also „abwirft", wie der fachmännische Ausdruck lautet.

---

[1] Der Ausdruck Farbe bedeutet allgemein die verdickte aktive Substanz, also die Druckpaste. Diese braucht nicht gefärbt zu sein oder einen Farbstoff zu enthalten; sie dient im Gegenteil öfters zur Zerstörung der Farbe auf dem Gewebe, also zur Erzeugung von Weiß.

IV. Eine Verbindung der Druckerei mit der Färberei stellen die folgenden Verfahren dar. Auf den zu färbenden Stoff druckt man eine verdickte Beize (Tanninbeize, Tonerde-, Chrom- oder Eisenbeize) auf, fixiert sie in üblicher Weise und färbt hierauf in einem geeigneten Farbstoffe aus. Für Tanninbeize nimmt man z. B. basische Farbstoffe, für Metallbeizen Alizarin- oder Naturfarbstoffe. Das Verfahren bietet hauptsächlich Interesse zur Erzeugung schwerer Deckmuster.

Andererseits kann man auch das ganze Gewebe in der Beize imprägnieren (Klotzen, Foulardieren, Pflatschen), die Beize fixieren und hierauf an den weiß zu bleibenden Stellen ausätzen, indem man die Beize hier zerstört. Für Tanninbeize nimmt man hierfür Natronlauge, für Metallbeizen Citronensäure oder Citrate. Beim nachherigen Färben bleiben die geätzten Stellen weiß, und man erhält weiße Muster auf gefärbtem Grunde. Auch hier kann man bunte Ätzmuster erzeugen, indem man der Ätze entsprechend gefärbte Farbstoffe oder farberzeugende Körper zufügt. Wird die Ätze in ihrer Stärke so gewählt, daß sie die Beize bloß teilweise wegätzt, so erhält man nachher hellere Muster auf dunklerem Grunde; man bezeichnet solche Ätzfarben als Halbätzen. Auch hier könnte man auf dem Wege der Reserve vorgehen, also durch Aufdruck passender Körper bewirken, daß an den bedruckten Stellen die Beize abgeworfen wird. Andererseits kann man Ätzreserven erzeugen durch Aufdruck von Farben, die den Boden ätzen und gleichzeitig eine Überdruckfarbe abwerfen. Wird auf Tanningrund z. B. verdickte Natronlauge aufgedruckt, so ätzt sie den Tanningrund; sie kann aber gleichzeitig als Reserve unter überdrucktem Anilinschwarz dienen. Ähnlich verhält sich eine alkalische Citratreserve auf Metallbeizengrund, welche die Beize ätzt und Anilinschwarz abwirft.

V. Als Konversionseffekt bezeichnet man meistens das Auftreten einer neuen Kombinationsfarbe durch Umwandlung einer anderen Farbe. So gibt ein helles Schwarz auf Rot ein Flohbraun (Konversionspuce); Überdruck von Blau über Gelb liefert Olive bis Grün; Manganbister wird durch Anilinsalz in Schwarz übergeführt (Konversionsschwarz) u. s. w.

Hiermit sind nur die wichtigsten und typischen Druckverfahren angeführt, da natürlich weitere Kombinationen möglich sind. Vom praktischen Standpunkte aus ist der Drucker meistens dadurch beengt, daß mit zunehmender Verwicklung der Operationen natürlich auch die Herstellungskosten ansteigen; vom ökonomischen Standpunkte aus empfiehlt es sich daher, in möglichst einfacher Weise zum Ziele zu gelangen.

Die mechanischen Hilfsmittel der Druckerei.

I. Handdruck oder Klotzdruck[1]. Seine Verwendung ist beschränkt auf Muster, die zu umfangreich oder zu verwickelt sind, um auf der Walzendruckmaschine ausgeführt zu werden, dann auch, wenn die Farben sehr zahlreich sind, ferner wenn es sich um das Bedrucken von sehr breiter Ware handelt oder die zu bedruckende Ware keine eigentliche Stoffbahn bildet oder besondere Eigentümlichkeiten aufweist (z. B. Kettendruck für Seidenbänder und speziell von Kunstseide-Trikot).

Die zu bedruckende Ware wird in voller Länge und glatt auf dem mit Wachstuch überzogenen Drucktische ausgespannt, wobei sie in geeigneter Weise befestigt wird. In anderen Fällen kann der Drucktisch auch kürzer sein; die Ware ist dann an einem Ende aufgerollt und wird je nach Bedarf abgerollt, während sie nach dem Bedrucken in langen Falten zum Trocknen aufgehängt wird. Das Trocknen erfolgt an der Luft, da die geringe Lieferung eine intensivere Trocknung nicht erfordert (s. Abb. 230).

Zum Bedrucken dienen entweder Holzmodel, welche aus verschiedenen Lagen kreuzweise geleimten, ganz trockenen Holzes hergestellt sein müssen, um ein Verziehen zu verhindern, oder auch Metallmodel, welche für feine Muster gebraucht werden. Man stellt diese her aus einer leichtflüssigen

[1] Vgl. J. DÉPIERRE, L'impression à la main. Mulhouse 1910.

Legierung von Blei, Wismut, Zink und Antimon, die man in entsprechend dem Muster ausgebrannte Holzklötze eingießt und dann auf dem Druckklotz befestigt.

Das Auftragen der Farbe auf die Handformen erfolgt mittels einer besonderen Vorrichtung, wobei zu beachten ist, daß immer die gleiche Farbmenge aufgetragen werden muß. Jedem Drucker ist ein Farbjunge — gewöhnlich Streicher genannt — beigegeben, der die Druckfarbe auf ein gespanntes Wolltuch aufstreicht, von wo der Drucker durch Auflegen des Models die Farbe abnimmt. Der Rahmen, der das Farbtuch trägt, liegt wieder in einem größeren Rahmen, dem sog. Chassis, dessen Boden aus Wachstuch besteht und der in einem weiteren Behälter schwimmt, der meist alte Farbreste oder eine ähnliche elastische Masse enthält. Die ganze Vorrichtung ist auf Schienen längs des Drucktisches fahrbar, so daß sie dem Drucker nachgefahren werden kann. Der Drucker versieht den Model mit Farbe, dann wird er auf das Gewebe in der richtigen Lage eingesetzt, wofür besondere Erkennungszeichen nötig sind, und hierauf durch Schläge mittels eines Hammers angedrückt. Hierbei erfolgt die Abgabe der Farbe an die Stoffbahn. Eine sehr peinliche Arbeit verlangt das genaue Einpassen der Farben; es sind natürlich ebenso viele Model notwendig, wie Farben vorhanden sind. Auf Einzelheiten der Ausführung kann hier nicht näher eingegangen werden. Die Zusammensetzung der Farben ist ähnlich wie für den Walzendruck; doch sei bemerkt, daß die Farben eine geringere Konzentration aufweisen müssen, da sie ausgiebiger sind. Auch ihre Zähigkeit sowie die Wahl der Verdickungen muß entsprechend erfolgen. Besondere Aufmerksamkeit verdienen die Bodenfarben, damit die Absatzstellen der Model nicht sichtbar werden. Bemerkt sei, daß man durch Handdruck eine Lebhaftigkeit der Töne erzielt, die mittels Walzendrucks kaum erreichbar ist.

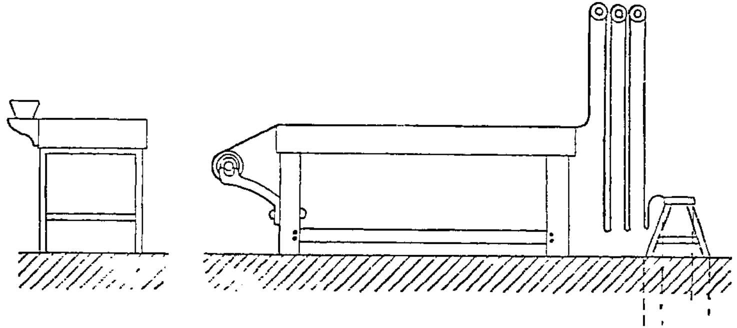


Abb. 230. Schema eines Drucktisches für Handdruck.

Bei entsprechend dünnen Geweben kann man mittels Handdrucks auch ev. zwei Lagen gleichzeitig bedrucken, was eine erhebliche Verminderung der Arbeitskosten bedingt.

II. Reliefdruckmaschinen. Die Umständlichkeit des Handdrucks hatte zur Folge, daß man schon früher entsprechende maschinelle Vorrichtungen schuf, um eine größere Lieferung zu erzielen. Von den verschiedenen, zu diesem Zwecke konstruierten Maschinen sei vor allem die jetzt noch gebräuchliche Perrotine erwähnt, die nach ihrem Entdecker PERROT in Rouen (1834) benannt wurde. Sie führt alle Bewegungen aus, welche beim Handdruck von 2 Arbeitern geleistet werden. Eine erhaben gravierte Platte entnimmt die Farbe einem Chassis, auf dem sie ausgebreitet ist, und überträgt sie dann auf den Stoff. Während des Druckens wird die Farbe wieder angestrichen, dann geht die Platte zurück, um sich wieder mit Farbe zu beladen; inzwischen rückt der Stoff auf dem Drucktische um eine Rapportlänge weiter. Die Perrotine gestattet den gleichzeitigen Aufdruck mehrerer Farben und wird jetzt noch in der Blaudruckerei verwendet.

Der eigentliche Reliefdruck mit rotierenden Walzen ist früher in der sog. Plombine, von EBINGER (1800) erfunden, verwendet worden. Er findet für den Zeugdruck nur wenig Verwendung; auf diesem Prinzip beruht die SAMUEL-Druckmaschine, welche hauptsächlich in Lyon und Umgebung benutzt wird. Es gibt dann noch andere Druckvorrichtungen zum Bedrucken von Tüchern, Schals u. dgl. m., deren Verwendung aber auf gewisse Gegenden beschränkt ist und deshalb hier übergangen werden kann.

Neuerdings baut die ELS. MASCHINENBAU A. G. Reliefdruckmaschinen mit 8—12 Druckwalzen (ausnahmsweise mit 18 Walzen), die besonders für Möbelstoffdruck Verwendung finden sollen. Die Farb-

übertragung erfolgt mittels eines endlosen Filztuches, dem eine Farbwalze die Farbe abliefert; der Überschuß an Farbe wird durch eine Streichrakel abgenommen (*F. P.* 474 236 und *Zus. P.* 24964).

III. Die Walzendruckmaschine. Die wichtigste Druckmaschine ist die Walzendruckmaschine, vielfach auch Rouleau genannt, welche in kontinuierlicher Weise den gleichzeitigen Aufdruck mehrerer Farben gestattet und daher in der Leistungsfähigkeit alle bis jetzt beschriebenen Vorrichtungen weit übertrifft. Sie gestattet, bis zu 12 oder gar 16 einzelne Farben bei einem Durchgang zu drucken; doch können durch Überfall zweier Töne auch Mischfarben erzeugt werden.

Begrenzt ist der Wirkungskreis der Maschine durch die Breite des Stoffes, da breitere Stoffbahnen als 160 *cm* nicht bedruckt werden, durch die Anzahl der Farben, welche die oben angegebenen Zahlen selten übertrifft, und durch die Größe des Musters, die durch den Walzenumfang bedingt wird. Wenn es auch möglich ist, bei einfarbigen Mustern entsprechend umfangreiche Walzen zu verwenden, so ist der Umfang doch bei den mehrfarbigen Mustern aus konstruktiven Rücksichten begrenzt. Es kommt dann noch hinzu, daß das Einpassen der Musterwalzen und das Auswechseln derselben sowie der zugehörigen Farben bei vielfarbigen Maschinen derart umständlich wird, daß der Betrieb sich unwirtschaftlich gestalten würde. Man geht daher selten über 12 Druckwalzen hinaus. Bei vielfarbigen oder umfangreichen Mustern ist deshalb der Handdruck unentbehrlich.

Die Walzendruckmaschine besitzt, wie früher schon erwähnt wurde, eine vertieft gestochene Druckwalze, in deren Vertiefungen (Gravüre) die Druckfarbe aufgenommen wird. Eine Farbzuführungswalze sorgt für die Zufuhr der Farbe, während ein Abstreichmesser, Rakel (Doktor) genannt, den Überschuß derselben an den nicht gravierten Stellen entfernt. Die Abgabe an die Stoffbahn erfolgt in der Weise, daß diese mittels eines Presseurs unter starkem Druck in die Vertiefungen der Druckwalze gepreßt wird, während sie zwischen dem Presseur und der Druckwalze hindurchgeht. Der nötige Druck kann durch Hebelwerk oder durch Kautschukpuffer erzeugt werden; die erstere Vorrichtung ist bei Druckmaschinen mit wenigen Walzen gebräuchlich, während die letztere bei vielfarbigen Maschinen üblich ist. Damit der Druck elastisch sei, läuft die Ware nicht direkt gegen den Presseur, sondern als Zwischenlage ist ein endloses Wolltuch oder eine Druckdecke aus kautschukartigem Nesselgewebe vorhanden, außerdem zum Schutz derselben gegen überschüssige Farbe der sog. Mitläufer.

In konstruktiver Hinsicht können natürlich Unterschiede vorhanden sein, je nach der Anzahl der vorhandenen Druckwalzen; es wird aber genügen, eine Maschine mit einer mittleren Anzahl von Druckwalzen hier näher zu beschreiben (Abb. 231).

Die Druckmaschine besteht aus einem Gestell (*1*), welches die kulissenartig gearbeiteten Schlitten für die Lager des Presseurs oder Zylinders und der Druckwalzen trägt. Der Presseur (*2*) ist bei einfarbigen Maschinen massiv, bei mehrfarbigen dagegen eine Trommel, deren Lager mittels Schraubenspindeln (*3*) und Handrades an beiden Seiten der Maschine gleichzeitig gehoben und gesenkt werden können. Der Presseur ist in der Mitte etwas dicker gedreht als an beiden Enden, „bombiert", wie der Fachausdruck lautet; außerdem ist er mit sog. Lappings umwickelt, d. s. Gewebe aus Leinenkette und Wollschuß, welche übrigens noch kautschukiert sein können.

Um den Zylinder in gleichen Bogenabständen angeordnet befinden sich die Druckwalzen (*4*), welche meist aus Kupfer, hie und da auch aus Messing hergestellt sind. Sie bilden Hohlröhren, welche mittels der Schraubenspindelpresse auf stählerne Spindeln (Mandrins) aufgesteckt werden. Die Stahlspindeln kommen in die Druckwalzenlager, deren Gleitbahnen sich in Armen (*5*) befinden, die an dem Gestell angebracht sind. Mit Hilfe einer geeigneten Vorrichtung werden die Druckwalzen an den Presseur angedrückt, u. zw. kann der Druck an der Berührungsstelle bis zu 12000 *kg* betragen. Man erzielt ihn entweder mittels Hebel- und Gewichtsbelastung (*6*) oder mittels Schrauben (*7*). In letzterem Fall liegen die Muttern der Schrauben gegen Puffer aus Gummi oder Stahlfedern, damit der Druck elastisch ist.

Sehr wichtig ist für das Einstellen bei mehrfarbigen Mustern (Drucken im Rapport), daß die Druckwalzen nach den verschiedensten Richtungen sich bewegen können. Dafür sind sie mittels Schrauben von rechts nach links oder von links nach rechts beweglich; außerdem können die Druckwalzenlager auf beiden Seiten der Maschinen voneinander unabhängig gehoben und gesenkt werden. Der Antrieb erfolgt mit Hilfe des sog. Rapportrades, welches mit Hilfe eines Keiles auf der Stahlspindel der Druckwalze befestigt wird. Sämtliche Rapporträder sind Zahnräder, die von einem Zentralzahnrad angetrieben werden, so daß alle die gleiche Geschwindigkeit besitzen, und da die Druck-

walzen den gleichen Umfang haben, so werden sie stets an denselben Stellen des Musters an die Stoffbahn angedrückt. Nur ist es natürlich nötig, daß zur richtigen Einstellung des Musters der Walzenumfang einer Walze gegenüber den anderen voreilen oder zurückbleiben, also um sich selbst gedreht werden kann. Dies wird dadurch erreicht, daß sich der Zahnkranz des Rapportrades um seine Nabe drehen läßt, und eine geeignete Vorrichtung gestattet die Verschiebung auch während der Rotation. Diese Vorrichtung ist nicht nur nötig beim Einstellen des Musters, sondern auch während des Druckes selbst, da hierbei der Stoff sich verziehen kann und der Drucker daher stets nachkorrigieren muß.

Die Druckfarbe befindet sich in einem Farbtrog, dem Chassis (*8*), welcher aus Kupfer oder aus Holz besteht; für Eisfarben werden mitunter doppelwandige Chassis gebraucht, die mit Eis oder Eiswasser gefüllt werden können. Im Chassis befindet sich die Speisewalze (*9*), welche mittels eines Zahnrades von der Druckwalze mitgenommen wird. Die Speisewalze ist aus Holz mit Gummiüberzug oder mit Lappen überzogen für leicht zu druckende Farben. Bei einsitzenden Farben müssen dagegen Bürstenwalzen gebraucht werden, die fest gegen die Druckwalze angeschraubt und von dieser mitgenommen werden. Der Übelstand dieser Bürstenwalzen besteht darin, daß sie leicht Borsten verlieren, welche die Rakel heben und zu Druckfehlern (Auswischer) Anlaß geben. Ein weiteres wichtiges Organ der Druckmaschine ist das Abstreichmesser oder die Rakel (*10*), welche den Zweck hat, den Überschuß der durch die Farbwalze der Druckwalze zugeführten Farbe zu entfernen, so daß diese nur in den vertieften Stellen der Gravüre verbleibt, die nicht gravierten, glatten Stellen also vollkommen farbfrei sind. Die Rakel besteht aus einer scharf geschliffenen, dünnen Stahlklinge, welche die ganze Länge der Walze bestreicht und mit Hebeln und Gewichten (*11*) an diese angedrückt wird. Damit sie sich gleichmäßig abnütze, erhält sie eine langsame hin und her gehende Bewegung; der Antrieb erfolgt vielfach vom zweiten Zapfen des Presseurs aus, der dem Hauptantriebsrade entgegengesetzt ist. Selten ist die Rakel aus Bronze, sog. Kompositionsrakel; auf alle Fälle muß sie tadellos geschliffen sein, da von ihrer Schärfe in weitgehendem Maße die Reinheit des Druckes abhängig ist. Ist die Rakel nicht vollkommen eben, so läßt jede Lücke die Farbe hindurch, und es entstehen sog. Rakelkritze, welche die Ware unverkäuflich machen; dann kann es auch vorkommen, daß die ganze Stofffläche mit Farbhauch bedeckt wird u. s. w. Mitunter verwendet man eine sog. Konterrakel (*12*), um den bei gewissen Geweben abfallenden Flaum u. s. w. zurückzuhalten. Vielfach dient die Konterrakel zum Abmustern, da sie dann zur Farblieferung gebraucht wird und mit kleinen Farbmengen auszukommen gestattet.

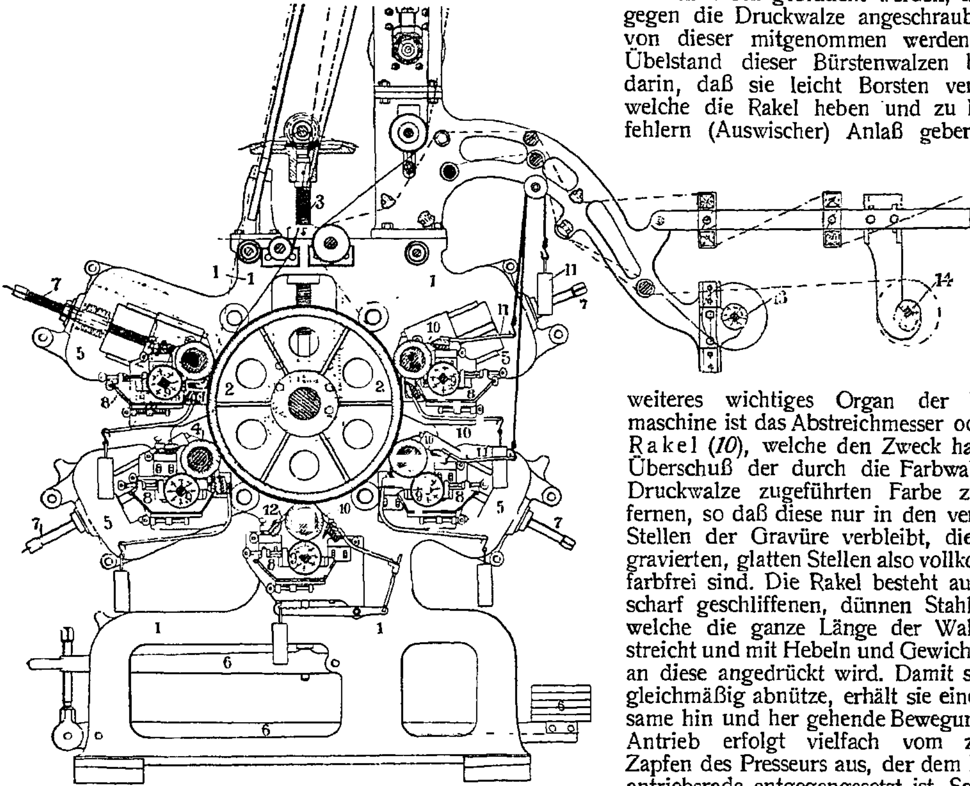


Abb. 231. Druckmaschine.

Die zu bedruckende Ware selbst ist auf einer Holzwalze (*13*) aufgerollt, welche rückwärts an der Maschine durch Arme getragen wird. Sie läuft von dieser über verschiedene Spannvorrichtungen gleichzeitig mit dem Mitläufer (*14*) in die Druckmaschine und verläßt sie mit diesem, um in die Trockenkammer zu gelangen. Der Zweck des Mitläufers wurde schon vorhin erwähnt; er dient zum Schutze der elastischen endlosen Druckdecke aus Wollfilz oder kautschukiertem Nesseltuch, welche um den Presseur läuft und über mehrere Rollen zu ihm zurückkehrt; aber er wird auch zum Einstellen der Muster verwendet. In der Trockenstube getrocknet, kann er mehrmals benutzt werden, muß aber von Zeit zu Zeit gewaschen und wieder getrocknet werden. Es gibt Vorrichtungen, welche gestatten, diese Reinigung auf der Druckmaschine selbst vorzunehmen, doch haben sich diese nicht allgemein eingeführt. Gewisse Druckereien benutzen die Rohware vor dem Bleichen als Mitläufer; man muß aber dann den Druck stark alkalischer Farben vermeiden, da sonst örtliche Mercerisation eintritt, die zu schweren Übelständen Anlaß geben kann. Beim Absäuern dieser Rohware in der Bleiche muß besonders starke Säure (bis zu 5° *Bé*) verwendet werden.

Der Antrieb der Druckmaschinen erfolgt verhältnismäßig selten mittels Vorgelege von der Transmission aus. Meistens benutzt man für jede Druckmaschine eine Zwillingsdampfmaschine, deren Stärke sich nach der Größe der ersteren richtet. Noch zweckmäßiger ist der elektrische Antrieb, der vermittels Elektromotoren erfolgt, die von einer Zentrale aus gespeist werden. Diese Einrichtung ist

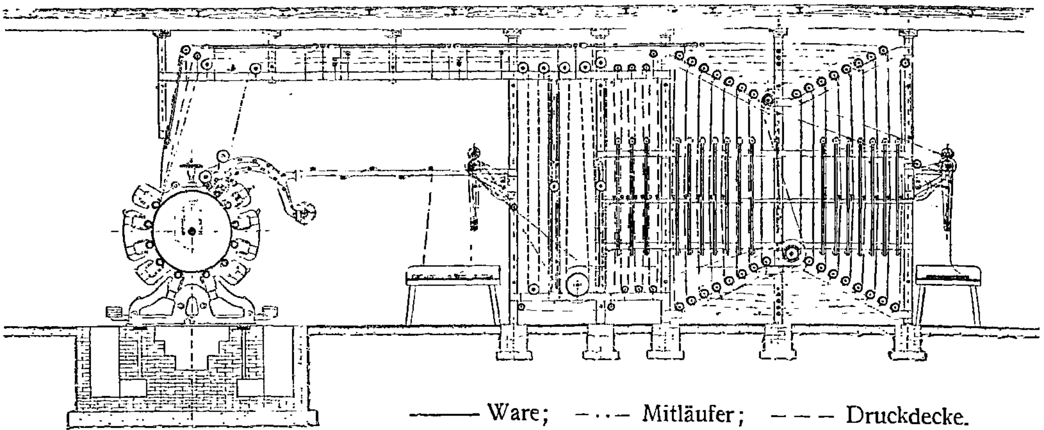


Abb. 232. Schnitt durch eine 10farbige Druckmaschine mit Dampfplatten-Trockenstuhl.

viel vorteilhafter und wirtschaftlicher, da der Betrieb durch Einzeldampfmaschinen große Dampfmengen verbraucht. Auf alle Fälle muß die Antriebsvorrichtung derart sein, daß die Einstellung bei geringer Geschwindigkeit erfolgen kann; sobald diese erreicht ist, kann dann die volle Betriebsgeschwindigkeit gegeben werden. Diese richtet sich übrigens auch darnach, ob einfarbige oder mehrfarbige Muster vorliegen, so daß die Produktion der Druckmaschinen sehr verschieden sein kann. Während eine einfarbige Maschine in 10^{h} bequem 10000 *m* drucken kann, liefert eine zwölffarbige Druckmaschine unter den günstigsten Bedingungen höchstens 5000 *m*. Der Farbenverbrauch richtet sich selbstredend nach der Schwere des Musters; ein schwerer Decker gebraucht etwa 8 *kg* Farbe pro 100 *m*, leichtere Muster verbrauchen natürlich entsprechend weniger; doch sind meist 8–10 *kg* Farbe nötig, um das Chassis auszufüllen.

Das aus der Druckmaschine kommende Stück kann aber nicht direkt abgenommen werden, da die nasse Druckfarbe abflecken würde; es muß also die Druckmaschine mit einer Trockenvorrichtung (Trockenstuhl, Mansarde) verbunden sein, in welcher die bedruckte, nasse Ware sofort getrocknet wird.

Die Anordnung der Trockenvorrichtung selbst kann in verschiedener Weise erfolgen; entweder kann sie sich über der Druckmaschine oder hinter ihr befinden; dann kann die Trocknung mittels Dampfplatten erfolgen oder auch mittels warmer Luft (vgl. später Hotflue). Von der Druckmaschine austretend, geht die bedruckte Ware zunächst schräg aufwärts mit der Rückseite an einer Trockenplatte vorbei, dann horizontal über weitere erwärmte Platten, bis an das Ende des Trockenstuhls; hier wird sie durch eine Leitwalze nach unten gerichtet und geht dann zwischen Dampfplatten hindurch, durch Walzen geführt, bis sie getrocknet durch Zugwalzen nach einem außerhalb der Trockenstube befindlichen Ableger befördert wird. Es ist zu beachten, daß die Ware in der Trockenstube nicht überhitzt wird, was für verschiedene Farben schädlich wäre; auch ein Stehenbleiben über den heißen Platten kann bei Oxydationsätzen gefährlich werden, da durch die eintretende Reaktionswärme die Ware verbrennen könnte. Die Geschwindigkeit ist natürlich derart zu regeln, daß die Ware eben gut getrocknet herauskommt; sie hängt daher mit der Schwere des Musters zusammen; die Regulierung erfolgt dadurch, daß der Antrieb des Trockenstuhls von der Druckmaschine aus mittels Riemenübertragung geschieht.

Die Trockenstube dient auch zur Trocknung des Mitläufers und der Druckdecke; die letztere wird immer wieder benutzt, während die Mitläufer, wie bereits erwähnt, gewaschen werden müssen.

Druckwalzen. Die Druckwalzen bilden einen Hohlzylinder aus Kupfer von 12–25 *mm* Dicke. Der Umfang beträgt 40–50 *cm* und das Gewicht 60–70 *kg*. Da für jede Farbe eines jeden Musters eine besondere Walze nötig ist und eine Druckfabrik mehrere Hunderte von Mustern besitzt, so ist die Anzahl der Kupferwalzen natürlich sehr groß, und sie stellen, nur als Metall gerechnet, ein ganz erhebliches Kapital dar, von den Gravürekosten abgesehen, die je nach Muster sehr

verschieden groß sein können. Der innere Hohlraum der Walze ist schwachkonisch ausgebohrt, und entsprechend sind die Stahlspindeln, auf welche sie aufgesteckt werden, ebenfalls schwach konisch. Für das Aufspindeln oder Abspindeln ist eine besondere Maschine notwendig: die Spindelausstoßmaschine oder Walzenspindelpresse, die entweder von Hand oder mechanisch betrieben werden kann.

Die Gravüre der Druckwalzen kann hier nur ganz kurz erläutert werden, da sie eine Industrie für sich bildet, die besondere, durch längere Schulung ausgebildete Arbeiter verlangt[1]. Bei schwierigen und großen Mustern wird die Gravüre von Hand ausgeführt mit dem Grabstichel unter Benutzung der Lupe, nachdem die Zeichnung auf die Walze in geeigneter Weise abgepaust wurde. Vielfach werden dagegen die Gravüren auf mechanischem und chemischem Wege erzeugt. Handelt es sich um kleine Muster, welche sich auf der Walzenoberfläche stetig wiederholen, so wird das Motiv zunächst auf eine kleine, ungehärtete Stahlwalze übertragen, welche man die Molette nennt. Diese wird von Hand vertieft gestochen, hierauf wird sie gehärtet, und dann wird durch starken Druck das Muster auf eine zweite ungehärtete Stahlwalze übertragen, in der das Muster nun erhaben ist. Diese zweite Molette dient jetzt dazu, das Muster in die kupferne Druckwalze einzuprägen, wobei es natürlich notwendig ist, daß der Walzenumfang ein genaues Vielfaches des Molettenumfangs ist. Die Übertragung erfolgt auf der sog. Molettierbank, auf welcher die Stahlmolette unter starkem Druck auf die Kupferwalze angepreßt wird. Nachdem die Kupferwalze an dem einen Ende auf ihrem ganzen Umfange gemustert ist, rückt der Molettenträger um die Länge der Molette parallel mit der Achse der Walze vor; es wird dann der benachbarte Walzenumfang graviert u. s. w., bis die ganze Walze mit dem Muster versehen ist.

Bei dem chemischen Verfahren wird die zu gravierende Walze mit einem Firnis überzogen, der gegen Säuren widerstandsfähig ist, und das Muster in geeigneter Weise eingeritzt. Hierbei wird der Firnis an den Ritzstellen entfernt und das Metall daher freigelegt. Durch Einlegen der Walze in Scheidewasser (ev. mit Chromsäurezusatz) oder Eisenchlorid wird an den gemusterten Stellen das Metall angeätzt, und man hat es in der Hand, die Ätzung so weit zu treiben, bis die gewünschte Tiefe der Gravüre erhalten ist.

Das Auftragen der Zeichnung erfolgt meist mit Hilfe des sog. Pantographen. Die auf die Walze aufzutragende, zweckmäßig vergrößerte Zeichnung liegt auf einer planen Fläche und wird hier mit einem Stift nachgefahren, dessen Bewegungen unter entsprechender Übersetzung auf mehrere Arme übertragen werden, die auf der gefirnißten Walze das Muster einzeichnen.

Für schwere Bodenmuster, die vielfach auf Messingwalzen ausgeführt werden, werden die sog. Haschüren auf einer besonderen Schneidebank (Liniiermaschine) ausgeführt. Man kann aber auch ein Muster in einer gleichmäßig geschnittenen oder punktierten Walze auf galvanoplastischem Wege aussparen, indem man die ganze Walze, mit Ausnahme des Musters, firnißt und dann die Walze in eine Kupferlösung eintaucht. Durch Elektrolyse schlägt man an den nicht gefirnißten Stellen Kupfer nieder, bis die Haschüren oder Gravüren vollkommen angefüllt sind.

Man hat oft versucht, das teure Kupfermetall für die Walzen durch billigeres Material zu ersetzen. So hat man auf eine Eisenwalze galvanoplastisch eine Kupferhülle niedergeschlagen und in dieser die Gravüre ausgeführt. Doch haben sich so hergestellte Walzen, ebenso wie solche aus Aluminium oder Zink und andere hier nicht aufzuzählende Versuche, im allgemeinen nicht bewährt.

Nur ausnahmsweise werden Nickelwalzen oder vernickelte Walzen gebraucht, so für den Schwefelfarbendruck, da die Kupferwalzen von Schwefelalkalien angegriffen werden; doch ist die Verwendung dieser Walzen stets nur gering gewesen.

Viel wichtiger sind dagegen die Versuche, die Photogravüre zur Erzeugung von Druckwalzen zu verwenden. Die photographische Aufnahme des Musters wird auf die Walze in geeigneter Weise übertragen und diese dann in Eisenchlorid ausgeätzt. Beim MERTENSschen Photogravüreverfahren wird die Stahlwalze, welche mit einer feinen Haut von elektrolytisch niedergeschlagenem Kupfer bedeckt ist, mit einer dünnen, lichtempfindlichen Gelatineschicht überzogen und dann der photographische Film aufgelegt. Durch Belichten erzielt man, daß die vom Bilde nicht bedeckten Stellen unlöslich werden, so daß man durch nachfolgendes Waschen die Walze an den zu bemusternden Stellen freilegt. Es genügt nun, auf chemischem Wege diese freigelegten Stellen auszuätzen, um eine für Papierdruck brauchbare Walze zu erhalten (s. auch Reproduktionsverfahren). Das MERTENSsche Photogravüreverfahren hat sich für den Rotationsschnelldruck von Zeitungen sehr gut eingeführt. Dagegen erfüllt es für den Kattundruck noch nicht die nötigen Bedingungen.

Im ROLFFschen Dreifarbendruckverfahren wird das Dreifarbensystem verwendet, und die Übertragung der 3 Grundfarben erfolgt ebenfalls auf photographischem Wege. Man kann dann mit Hilfe von nur 3 Walzen buntfarbige Muster erzeugen, welche sonst z. B. 8 Walzen verlangen würden.

Erwähnt sei auch das von DEJEV (1904) vorgeschlagene und von WEBER in Wesserling ausgearbeitete lithographische und elektrolytische Gravürverfahren, welches seit 1923 befriedigende Resultate ergibt.

IV. Flachdruck. Es wäre natürlich für den Kattundruck eine erhebliche Vereinfachung, wenn die umständliche und kostspielige Gravüre der Druckwalzen fortfiele. An Versuchen hierzu hat es nicht gefehlt. Im Handdruck haben wir den Reliefdruck kennengelernt: die zu bedruckenden Stellen sind erhaben; beim Walzendruck sind die

[1] Ausführliches über Gravüre s. E. BERTHOUD, Traité de la gravure sur rouleaux. Mulhouse 1906.

gravierten Stellen dagegen vertieft: Tiefdruck. Zwischen beiden liegt nun der Flachdruck oder lithographische Druck, wie er in der Steindruckerei üblich ist, der weder erhaben noch vertieft ist; bei diesem wird die wechselseitige Abstoßung von Fett und Wasser benutzt (s. Reproduktionsverfahren). Eine Übertragung desselben auf die Kattundruckerei ist z. B. von Hoz (vgl. *Ztschr. Farbenind.* **1**, 10 [1902]) versucht worden; doch haben die Unternehmungen mit Flachdruck bis jetzt keinen dauernden Erfolg gehabt. Es liegt aber trotzdem hier ein interessanter Gedanke vor, dessen Verwirklichung für den Kattundruck von der allergrößten Bedeutung werden könnte.

V. Verschiedene Druckverfahren. Das Drucken mit der oben beschriebenen Walzendruckmaschine ist in den meisten Druckfabriken üblich. Es braucht aber kaum bemerkt zu werden, daß es noch viele andere Methoden gibt, bedruckte Ware zu erzeugen, von denen einige eine gewisse Verwendung gefunden haben.

Zunächst kann die Druckmaschine selbst in verschiedener Ausführung gebaut werden, doch kann auf die verschiedenen Abarten hier nicht eingegangen werden. Dann gibt es Duplexmaschinen, welche gestatten, beide Seiten des Stoffes mit gleichen oder verschiedenen Mustern zu bedrucken. Sie bestehen aus 2 Druckmaschinen, die zusammengekuppelt sind und von denen jede ihren Presseur und ihre Druckwalzen besitzt. Für einfache leichte Muster kann der Zweiseitendruck auch mit Hilfe des Verfahrens von MACNAB erzielt werden, welches darauf beruht, daß die eine Seite der Ware direkt bedruckt wird, während die zweite die Farbe indirekt von einem Mitläufer erhält, der leicht kautschukiert ist und daher die ihm übertragene Farbe nicht aufsaugt, sondern an die Rückseite abgeben kann. Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, daß für zweiseitigen Druck die Ware genügend dicht sein muß, damit der Druck nicht durchschlägt.

Die Druckerei ist eigentlich nichts anderes als ein Ersatz der Buntweberei und daher stets bestrebt, die von dieser erzielten Effekte nachzuahmen. Eine sehr gute Hervorhebung des Webeeffekts wird durch den Schleifdruck erzielt, der anscheinend zuerst von JAMES BLAIR (1895/96) gebraucht wurde[1]. Wie der Name angibt, schleift hier die Ware über die Druckwalze ohne Druck, und es werden daher bloß die hervorstehenden Stellen des Gewebes mit Farbe versehen. Eine Abänderung des ursprünglichen Verfahrens ist der Firma ZUNDEL in Moskau patentiert worden (*F. P.* 375 072 [1907]). Der Schleifdruck ist aber auf wenige Stoffarten beschränkt und gestattet nicht, Gewebe mit einfachen Bindungen (Baumwollnessel, Wollmusselin u. s. w.) so zu bedrucken, daß eine vollständige Imitation des Webeeffekts erhalten wird. Hierzu ist es nötig, daß bloß die Kreuzungsstellen von Kette und Schuß mit Farbe versehen werden und insbesondere die Schußfäden, während die Kette möglichst ungefärbt bleiben soll.

Eine vollständige Lösung dieser Frage erreicht man mit dem von ED. SIEFERT erfundenen Leichtdruck. Die Ausführung erfolgt auf einem Foulard; die untere Walze ist graviert und mit Farbtrog und Farblieferungswalze versehen, während die obere glatte Walze mit Kautschuk überzogen ist. Sie dient als Presseur, und ihr Gewicht genügt, um die Farbe bloß in die hervorstehenden Teile des Gewebes einzudrücken. Die Gravüre der Druckwalze muß allerdings besonderen Bedingungen entsprechen; so muß sie zum Druck eines Wollmusselins, der etwa 25 Fadenkreuzungen pro 1 cm^2 zählt, ungefähr 8–10 Haschüren oder Picots pro 1 *mm* aufweisen, also in der Art ausgeführt sein, wie sie auch beim Silkfinish üblich ist. Durch den Leichtdruck oder Schleifdruck kann man auf gefärbten Geweben mit haariger Oberfläche (Samt, Velours, Flanell u. s. w.) Changeanteffekte erzielen, indem man nur die Spitzen der Haare mit einer Farbe anfärbt, die mit der Bodenfarbe kontrastiert. In der Aufsicht wird man dann hauptsächlich die Bodenfarbe erblicken, in der Übersicht die Haarspitzenfarbe und, wenn das Gewebe in Falten geworfen ist, gleichzeitig beide Farben, wodurch ein Schillereffekt (Changeant) entsteht, wie er bei Seidenwaren vielfach durch die Weberei (Kette und Schuß von verschiedener Farbe) erzielt wird. Solche Schillereffekte, die den Geweben ein seidenähnliches Aussehen verleihen, können noch nach anderen Methoden erhalten werden (BOYEUX, *F. P.* 328 013; KARL KÜBLER, *D. R. P.* 172 036, 187 126, u. a. m.).

Durch Auftragen von geschmolzenem Wachs auf das Gewebe erzeugt man Wachsreserven, die bei nachherigem Ausfärben ungefärbt bleiben; doch entsteht durch Risse in der Wachsreserve eine eigentümliche Aderung, die für die sog. Batik charakteristisch ist. Auch jetzt noch werden in Indien solche Batiks hergestellt; ein erheblicher Teil wird allerdings mit den neueren Druckverfahren in den Niederlanden und in der Schweiz erzeugt.

Harzreserven werden ebenfalls zur künstlichen Ausschmückung einzelner wertvoller Roben in Verbindung mit Handmalerei gebraucht, doch möge von diesen speziellen Ausführungsarten, die keine Großproduktion gestatten, also nicht direkt industriell sind, hier abgesehen werden.

Eine bedeutende Rolle spielt die Wachs- oder Harzreserve in der Seidendruckerei, wo sie die Erzeugung vollkommen weißer Reservemuster auf gefärbten Böden (schwarz und blau) gestattet; diese Fabrikation ist eine Spezialität von Lyon (vgl. Seidendruckerei, S. 821).

[1] Vgl. J. DÉPIERRE, Traité d'impression. V. 421.

Technische Bedeutung besitzt dagegen der Spritzdruck (Ausführlicheres hierüber: DONDAIN, *Färb. Ztg.* **1912**, 154), der ursprünglich hauptsächlich zum Kolorieren von Seidengeweben gebraucht wurde, vielfach neuerdings aber auch für billigere Gewebe verwendet wird.

Das Prinzip des Spritzdrucks besteht darin, die Farbe mittels Preßluft zu zerstäuben und den Farbstrahl auf das ruhende Gewebe zu richten. Zur Erzielung der verschiedenen Muster sind Schablonen vorhanden, die entsprechend ausgeschnitten sind; an den ausgesparten Stellen wird das Gewebe angefärbt. Durch Nähern oder Entfernen des Zerstäubers hat man es in der Hand, hellere oder tiefere Töne zu erzielen; der Spritzdruck gestattet daher, Schattierungen, Ombrés, überhaupt Effekte zu erzielen, die mit den gewöhnlichen Druckmethoden kaum oder nur schwer erreichbar sind. Allerdings ist die Lieferung bei weitem geringer als beim Walzendruck oder sogar beim Handdruck, aber die Ausführung viel kunstvoller.

Als Zerstäuber können verschiedene Apparate gebraucht werden, z. B. der Airostyl von A. KRANTZBERGER & Co., Leipzig, der Luftikus von GRUBE, der Aerograph u. s. w., die alle eine mehr oder weniger ähnliche Bauart aufweisen. Sie bestehen meist aus einem Farbbehälter mit entsprechender Ausflußöffnung, der mit einer Preßluftleitung (2 *Atm.*) verbunden ist. Die Preßluft bewirkt die Zerstäubung; das Verhältnis zwischen der Ausflußöffnung der Farbe und der Ausströmungsöffnung der Preßluft kann je nach dem gewünschten Zerstäubungsgrade geändert werden. Mit Hilfe dieser Apparate lassen sich sogar plastische Farben auf Schwarz spritzen, wodurch bunte und sogar weiße Illuminationen ohne Ätzwirkung erzielt werden können.

Dann sei bemerkt, daß man auch auf photographischem Wege auf dem Gewebe Muster erzeugen kann, indem man die Lichtempfindlichkeit von Diazoverbindungen benutzt, deren Kupplungsfähigkeit durch Belichtung zerstört wird, und nachher in einem passenden Phenol oder Amin entwickelt. Auch die Tatsache, daß Diazosulfonate nur bei Gegenwart von Licht mit einer passiven Komponente kuppeln, kann zur photochemischen Erzeugung von Färbungen benutzt werden.

Vorbereitung der Ware zum Druck.

Die zum Druck bestimmte Ware muß verschiedene mechanische und chemische Operationen durchmachen, ehe sie druckfertig ist. Von den chemischen Operationen der Entschlichtung und des Bleichens möge hier abgesehen werden, da sie unter Gespinstfasern zur Sprache gebracht werden. Meist kommt gebleichte Ware zum Druck, da nur auf einer solchen ein gleichmäßiger Druck zu erzielen sein wird. Außerdem muß aber die Ware auch in mechanischer Hinsicht gereinigt werden, damit sie eine vollkommen glatte Oberfläche besitze (bei Kattun, Atlas u. s. w.), so daß keine Anstände beim Druck entstehen. Dies wird erreicht durch die Operationen des Sengens, des Scherens und des Bürstens.

Das Sengen wird allgemein vor dem Bleichen durchgeführt mittels dafür geeigneter Vorrichtungen: Plattensenge, Zylindersenge oder Gassenge, u. zw wird meist einseitig gesengt; die gesengte Seite gilt als rechte Seite und wird später bedruckt. Zweck des Sengens ist, die oberflächlichen Härchen und den Flaum zu entfernen, die der Ware ein unschönes Aussehen erteilen. Durch die Bleichoperationen wird wieder Flaum erzeugt, außerdem sind noch Fäden und Knoten vorhanden, deren Entfernung bei Glattware durch die Operation des Scherens bewirkt wird. Die Schermaschine ist derjenigen ähnlich, welche in der Appretur (Bd. **I**, 560) Verwendung findet. Sie besteht im wesentlichen aus einem waagrecht liegenden, festen Untermesser aus gehärtetem Stahl und einer rotierenden Walze, die in Schraubenlinien aufgezogene Schermesser aus etwa 1 *mm* dicken Stahlblechschienen trägt. Die Ware geht zwischen dem festen Untermesser und dem sehr schnell rotierenden Schermesser breit hindurch, wobei alle vorstehenden Fäden u. s. w. glatt wegrasiert werden. Die Leistung dieser Maschine sowie der nachfolgenden Bürst- und Klopfmaschine muß selbstredend ziemlich erheblich sein; sie beträgt etwa 1500 *m* pro Stunde.

Außerdem muß die Ware noch gebürstet werden, um nachträgliche Verunreinigungen, Fäden, Flocken u. s. w., zu entfernen; dann wird meist aufgerollt, was in Verbindung mit dem Bürsten erfolgen kann. Etwa vorhandene Falten oder umgelegte Kanten können durch Kalandern oder zweckmäßiger durch trockenes Rahmen auf dem Zirkularkluppenrahmen von GEBAUER entfernt werden, welcher ebenfalls die Ware auf die zum Drucken nötige Breite auszieht. Bei gewissen Stoffen ist zur Erzielung der Fadengeradheit der Gewebe eine Anfeuchtung des Gewebes mit nachfolgendem Rahmen auf dem Spannrahmen notwendig.

Das Zusammenhaften der Stücke kann entweder durch Vernähen oder durch Zusammenkleben mittels Stärkepapps erfolgen. In letzterem Falle muß die Klebestelle auf einer Dampfplatte getrocknet werden.

Bei gerauhten Geweben, die auf der gerauhten Seite bedruckt werden, hat das Bürsten vor dem Druck außerdem den Zweck, die Schur recht glatt und fest zu legen; es muß, wie auch bei geschnittenem Samt, das Drucken in der Schurrichtung stattfinden.

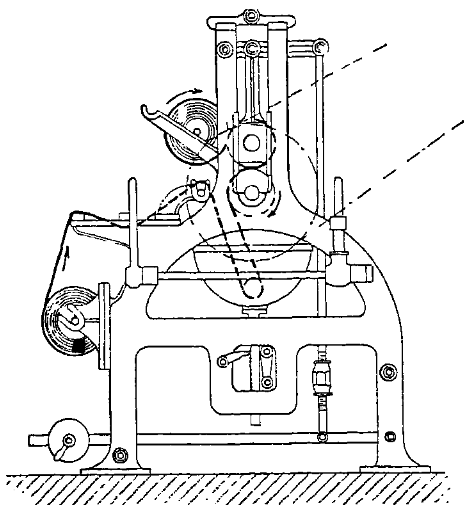


Abb. 233. Foulard zum Klotzen der Gewebe.

Vielfach kommt aber auch bereits vorpräparierte Ware zum Drucken, die mit Metall- oder Tanninbeizen, β-Naphthol-Präparation, Ölbeizen oder Anilinschwarz vorgeklotzt wurde.

Diese Vorpräparation wird auf dem Foulard (Abb. 233) gegeben; die Ware läuft breit durch einen mit der Präparation gefüllten Trog (Chassis) und wird dann zwischen 2 bzw. 3 Walzen (Foulard), die meistens aus Metall mit Gummiüberzug bestehen, ausgepreßt. Durch Hebel und Gewichte wird die obere Walze so beschwert, daß das Gewebe ungefähr sein eigenes Gewicht Flüssigkeit mitnimmt. Hierdurch wird bedingt, daß bei schweren Stoffen verdünntere Bäder und bei leichten Stoffen konzentriertere Bäder zur Klotzung nötig sind.

Die aus den Quetschwalzen kommende Ware kann aufgerollt und dann auf einer geeigneten Trockenvorrichtung breit getrocknet werden.

Hierzu können Zylindertrockenmaschinen, Spannrahmen oder Lufttrockenmaschinen (Hotflue) Verwendung finden; die Zylindertrockenmaschine ist zwar sehr leistungsfähig; sie kann aber nicht für alle Präparationen gebraucht werden, da die Metalleinwirkung und die hohe Temperatur vielfach schädlich wirken. In gewissen Fällen (Ölbeizen, Naphthol-Präparation u. s. w.) kann man sich helfen, indem man die ersten Walzen umwickelt. Der Spannrahmen ist wenig leistungsfähig; außerdem kann es vorkommen, daß die Kluppenkette oder die Nadelkette zeichnen.

Am geeignetsten ist die Hotflue, welche für alle Warengattungen sowie alle Präparationen zu gebrauchen ist und direkt an den Foulard angeschlossen wird, so daß die die Quetschwalzen verlassende Ware sofort faltenlos in die Trockenstube läuft. Dies ist wichtig, da nicht nur beim Klotzen entstehende Falten, sondern auch Trockenfalten bei der späteren Entwicklung sichtbar werden. Die Hotflue besteht aus einem Rahmengestell entsprechender Größe, welches hölzerne oder kupferne Walzen trägt, die so angeordnet sind, daß die Gewebebahn in senkrechten oder horizontalen Lagen durchgeführt wird. Erstere Anordnung ist im allgemeinen vorzuziehen, da die Trocknung hierbei gleichmäßiger vonstatten geht. Die ganze Maschine ist entsprechend eingemauert oder von einem hölzernen Gehäuse eingeschlossen, in welchem Fenster angebracht sind, um den Gang der Ware zu beobachten.

Die nötige Hitze wird entweder durch vertikale Dampfplatten geliefert, mit denen parallel die zu trocknende Ware streicht, oder wie bei der Trockenstube der Druckmaschine durch Einblasen von warmer Luft mittels eines Ventilators; diese wird mit Hilfe eines durch Dampf geheizten Röhrenkessels erzeugt. Dunsthauben oder ein Exhaustor sorgen für die Abfuhr der gebildeten Dämpfe (Abb. 234).

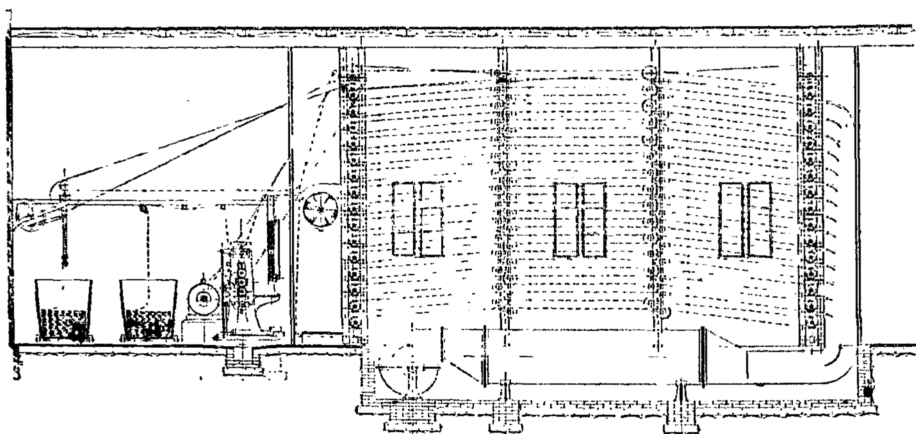


Abb. 234. Foulard mit Hotflue.

Der Warenausgang kann auf derselben Seite erfolgen wie der Wareneingang, was für die Übersicht wertvoll ist und eine Vereinfachung der Arbeit darstellt. Zu beachten ist, daß die Ware in der Trockenkammer nicht stehen bleibt und nicht überhitzt wird, da empfindliche Präparationen (PRUD'HOMME-Schwarz, Oxydationsschwarz u. s. w.) hierbei leiden können. Am besten ist es, wenn die Ware gerade trocken herauskommt; da verschiedene Stoffgattungen je nach der Dicke mehr oder weniger rasch trocknen, muß die Geschwindigkeit entsprechend vergrößert oder vermindert werden können. Bei mittlerer Ware können mindestens 10000 *m* in 10^h präpariert werden. Da der faltenlose Gang der Gewebe für tadellose Ware unbedingt geboten ist und gewisse Gewebearten die Eigentümlichkeit besitzen, sich zusammenzuringeln, benutzt man auch mitunter Trockenstuben, welche zwei endlose Nadelketten enthalten, in denen die Kanten der Gewebe, sobald sie aus dem Foulard kommen, eingehängt werden. Diese Maschine kann außer zum Klotzen auch zur Appretur (s. d., Bd. I, 552) gebraucht werden.

Im allgemeinen gilt die Lufttrockenmaschine in Verbindung mit dem Foulard nur als Hilfsmaschine für die Druckerei. Da mit ihr aber auch viel glattgefärbte Ware: Oxydationsschwarz, dann sämtliche Metallbeizen- und Tanninbeizenfärbungen ausgeführt werden, kann sie andererseits auch als einfarbige Druckmaschine in der Produktionsaufstellung mitgerechnet werden. Endlich kann sie auch zum Klotzen heller Töne für Glattware oder auf bedruckter Ware Verwendung finden. Auf alle Fälle ist sie für den Kattundrucker eine außerordentlich wertvolle und unentbehrliche Vorbereitungsmaschine.

Behandlung der Ware nach dem Drucken.

Nur für billige Exportware kann die direkt aus der Druckmaschine kommende getrocknete Ware ohne weitere Behandlung zur Fertigstellung gelangen, da die so erhaltenen Färbungen nur ungenügende Echtheit aufweisen. In den meisten Fällen bedarf die Ware einer Nachbehandlung, um die aufgedruckten Farben zur Entwicklung zu bringen und genügend echt zu fixieren, dann aber auch, um die Verdickung zu entfernen und durch entsprechende Operationen die erhaltenen Farben möglichst lebhaft zu erhalten und die unbedruckten, weißen Stellen der Ware zu reinigen.

Die Art der Fertigstellung richtet sich selbstredend nach der aufgedruckten Farbe, so daß ein allgemeiner Gang nicht angegeben werden kann; es soll dies für die verschiedenen Druckverfahren jeweils an späterer Stelle erfolgen. Es können also hier nur die allgemeinen Operationen zur Sprache kommen, und von diesen ist eine der wichtigsten das Dämpfen, welches daher eingehender zu besprechen ist.

Das Dämpfen hat in den modernen Fabriken fast überall die früher übliche Warenhänge ersetzt, welche die Entwicklung gewisser Farben durch längeres Verweilen in einem geheizten Raume bewirkte (Anilinoxydationsschwarz, Tonerde- und Eisenbeizen u. s. w.). Der Zweck des Dämpfens besteht darin, durch die erhöhte Temperatur die Reaktion zwischen den Komponenten der Farbe zu bewirken, wobei die Farbe oder der Farblack gebildet werden. Gleichzeitig findet eine Verflüchtigung der ev. noch vorhandenen Lösungsmittel statt, und die Feuchtigkeit des Dampfes bewirkt einen richtigen Färbeprozeß der Faser. In anderen Fällen hat das Dämpfen den Zweck, die reaktionsfähige Verbindung zur Einwirkung zu bringen (Ätzen z. B.) oder, wie bei Albuminfarben, das Klebemittel unlöslich zu machen. Da durch das Dämpfen sehr verschiedenartige Wirkungen erzielt werden sollen, ist es natürlich, daß die Dämpfdauer und die Dämpfbedingungen in erheblichen Grenzen variieren können. Dementsprechend sind auch die mechanischen Vorrichtungen sehr verschieden, welche die Ausführung der Dämpfoperation bezwecken.

Schnelldämpfer oder Mather-Platt. Handelt es sich darum, die Ware nur verhältnismäßig kurze Zeit zu dämpfen, so dient hierzu der als Schnelldämpfer oder Mather-Platt bekannte Dämpfapparat.

Er besteht aus einem gußeisernen Kasten (Abb. 235) mit oberer Heizplatte, in welchem 2 Reihen Rollen angebracht sind, durch welche die Ware in auf- und absteigenden Bahnen bewegt wird. Die Ware tritt durch einen schmalen Spalt über geheizte Rohre in den Kasten herein, durchzieht ihn, durch die Leitrollen geführt, und kommt durch denselben Spalt wieder heraus, worauf sie abgelegt wird. Der Dampf wird im Sinne der Pfeile durch den Kasten geführt und verläßt ihn links unten durch den Spalt, um durch einen Dunstschlott zu entweichen. Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, daß alle Vorrichtungen (Heizkörper) getroffen werden müssen, um die Bildung von Wasser-

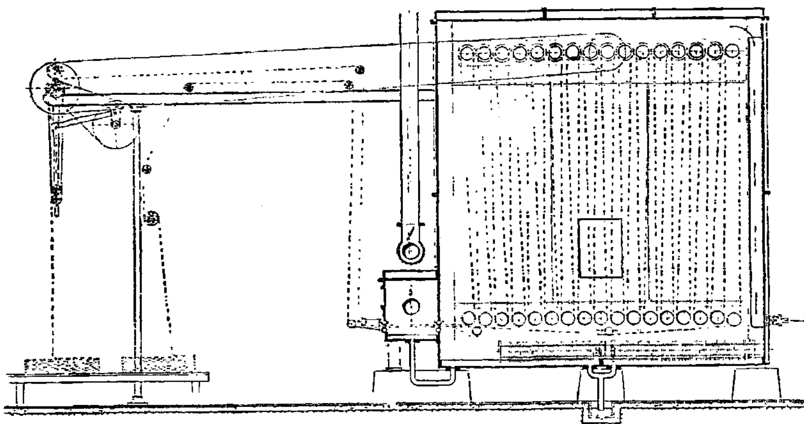


Abb. 235. Schnell- oder Vordämpfer, Mather-Platt.

tropfen zu verhindern. Der Kasten kann 60 bis 120 *m* Stoff fassen, und es kann die Dämpfdauer nach Wunsch von $^1/_2{}'$ bis zu 5′ dauern. Meist wird nur 1 Stück gedämpft; man kann aber bei geeigneter Vorrichtung gleichzeitig auch 2 Stoffbahnen dämpfen, indem man die Stücke mit ihrer Rückseite aufeinander laufen läßt. Charakteristisch ist das Dämpfen ohne Mitläufer, welcher nur ausnahmsweise bei sehr schweren Mustern gebraucht wird. Der Antrieb erfolgt meistens durch eine kleine Dampfmaschine oder einen Elektromotor, welche gestatten, die nötige Geschwindigkeit zu regeln. Wird eine längere Dämpfzeit gewünscht, so kann man die Ware mehrere Male durch den Apparat gehen lassen.

Als weiterer Dämpfapparat, der sich einer wachsenden Beliebtheit erfreut, ist auch der sog. „Indanthren-Schnelldämpfer" von Hans von der Wehl in Leipzig anzuführen, der sich besonders zum Fixieren von Küpenfarben und für den Ätzartikel eignet.

Was nun die Dämpfbedingungen anbelangt, so hängen sie wesentlich von der zu entwickelnden Farbe ab. Anilinoxydationsschwarz, Tonerde- und Eisenbeizen werden bei 80° gedämpft; Ferrocyandampfschwarz bei 100°; Hydrosulfitätzen bei 101—102° u. s. w. Für Reduktionsätzen, insbesondere Hydrosulfitätzen, soll der Apparat luftfrei sein. Auch der Feuchtigkeitsgrad ändert sich in weiten Grenzen; während der Indigoglucosedruck mit Wasser gesättigten Dampf verlangt, müssen alkalische Farben und Ätzen trocken gedämpft werden, um ein Ausfließen zu verhindern. Ganz besondere Bedingungen sind dann auch beim Dämpfen der Küpenfarben vonnöten. Es braucht daher wohl kaum angeführt zu werden, daß für jede besondere Farbe die besten Bedingungen ermittelt werden müssen, worüber Weiteres bei den verschiedenen Anwendungen der Druckverfahren erwähnt werden soll.

Dämpfapparate für längeres Dämpfen. Der Schnelldämpfer ist ganz unentbehrlich; er gestattet aber nur solche Ware zu dämpfen, die in kurzer Zeit entwickelt wird, da die mehrmalige Passage sehr zeitraubend ist. Sobald längeres Dämpfen nötig wird, wie bei den sog. Dampffarben, sind daher andere Vorrichtungen erforderlich. Die Einrichtung der Dämpfapparate ist davon abhängig, ob unter gewöhnlichem Druck oder mit Überdruck gedämpft wird, dann aber auch von der Tagesproduktion, da bei bedeutender Lieferung kontinuierliche Apparate gebraucht werden, während für geringere Produktion ein diskontinuierliches Arbeiten angezeigt erscheint.

Zu bemerken wäre zunächst, daß bei längerem Dämpfen die Ware nicht direkt dem Dampfe ausgesetzt werden darf, wie dies beim Schnelldämpfer der Fall ist, da sonst ein Fließen der Farben stattfindet. Sie muß daher in einem Sack

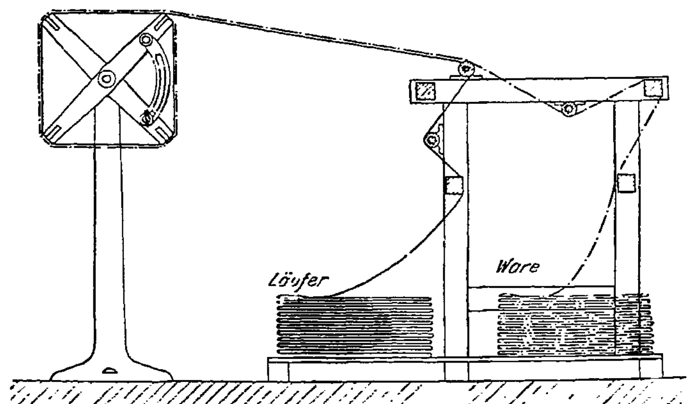


Abb. 236. Haspelvorrichtung für das Sackdämpfen.

gedämpft werden, der die äußere Umhüllung des Stückes bildet, und vielfach ist es sogar notwendig, einen Mitläufer zwischen die verschiedenen Lagen des Stückes einzulegen, um ein Abflecken auf der Rückseite zu verhindern. Die Herstellung der für das Dämpfen nötigen Warenballen erfolgt auf einem zusammenklappbaren Haspel (Abb. 236), auf dem man mit Mitläufer etwa 50 *m* und ohne Mitläufer 100 *m* aufhaspeln kann. Man bedeckt dann mit mehreren Lagen Packtuch, schließt den Sack mittels Stecknadeln, klappt den Haspel zusammen, wodurch der Sack abgenommen werden kann, und steckt ihn auf eine Rolle. Etwa 8—10 Säcke hängt man in eine rechteckige, gemauerte Kufe von entsprechender Größe, die mittels eines Deckels abgeschlossen werden kann, und läßt nun den Dampf einströmen, so daß ein schwacher Überdruck vorhanden ist. Es ist unbedingt nötig, daß während des Dämpfens die Warenballen gedreht werden, da sonst die auf den Rollen aufliegenden Stellen heller werden. Die Dämpfdauer beträgt je nach den Farben 1—2^h.

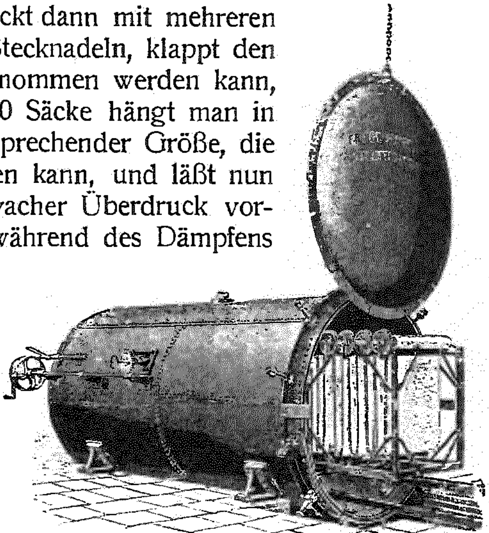


Abb. 237. Dämpfapparat zum Dämpfen unter Druck von FR. GEBAUER, Charlottenburg.

Die Dämpfdauer kann abgekürzt werden, wenn man unter Druck dämpft; dies erfolgt in großen, zylindrischen, eisernen Kesseln (Abb. 237), welche in der Weise angeordnet sind, daß man mit einem Wagen einfahren kann, welcher die zu dämpfenden, wie oben eingerollten Stücke trägt. Je nach der Größe kann man bis zu 20 Säcke gleichzeitig dämpfen. Der Abschluß erfolgt durch einen beweglichen Boden, der in entsprechender Weise bewegt wird und einen vollkommen dichten Abschluß gestattet. Auch hier ist eine Vorrichtung vorhanden, um während des Dämpfens eine langsame Drehung der Rollen zu bewerkstelligen. Der Kessel ist selbstredend mit der nötigen Armatur: Einlaß- und Auslaßventil, Dampfeinströmungsrohr mit nach unten gerichteten Löchern, Sicherheitsventil, Wasserabscheider, Manometer u. s. w. versehen. Die Dämpfzeit kann meist auf $^3/_4{}^h$ bei $^1/_4$ *Atm.* Überdruck verkürzt werden.

Es sei allerdings bemerkt, daß nicht alle Farben ein Dämpfen unter Druck aushalten, was wohl zu berücksichtigen ist.

Bei großer Produktion empfiehlt sich die Aufstellung eines Continuedämpfers, von dem hauptsächlich das System MATHER & PLATT in Salford bei Manchester erwähnt sei.

Der Continuedämpfer (Abb. 238) besteht aus einer großen gemauerten Kammer, welche oben mit Heizplatten abgedeckt ist, während unten Heizrohre vorhanden sind. Die ganze Kammer wird durch eine Dampfleitung in geeigneter Weise mit Dampf gefüllt, so daß ein schwacher Überdruck vorhanden ist. Die Ware wird oben durch Zugwalzen und Leitrollen zugeführt und tritt in die Kammer in voller Breite durch eine Schlitzöffnung vertikal ein; bevor sie aber den Boden der Kammer erreicht, wird sie von einem langsam vorgehenden, horizontalen Metallstab erfaßt, der eine Schleifenbildung veranlaßt, so daß eine neue Stofflage nach unten sinkt, bis der Vorgang sich bei einem zweiten vorrückenden Metallstab wiederholt u. s. w. Die ganze Kammer wird so mit senkrechten, ruhenden Stoffbahnen gefüllt, welche, von den Metallstäben getragen, mit diesen durch eine endlose Kette weiterbewegt werden. Am Ende der Kufe angelangt, wird das Stück durch Zugwalzen erfaßt und tritt durch einen zweiten Schlitz nach außen, während die in der Transportkette freiliegenden Metallstangen herausrollen und wieder nach der Eingangsstelle befördert werden.

In der Vorrichtung nach REMY-WELTER bleiben dagegen die Metallstangen in der Dämpfkufe, da sie nicht nur auf beiden Seiten in zwei endlosen Ketten ruhen, wie in dem eben beschriebenen System, sondern mit diesen fest verbunden sind. Die Ketten gehen dann bis nahezu auf den Boden der Kammer herunter und unter der Stofflage hindurch, so daß sie einen geschlossenen Kreislauf bilden. Hierdurch wird erreicht, daß eine Abkühlung der Metallstäbe, die eine Kondensation bewirken kann, vermieden wird; auch fällt das Einsetzen der Metallstäbe für ihre Rückbeförderung weg.

Die erzeugten Stoffalten haben eine Länge von etwa 9 *m*, und die Kammer kann in einfacher Lage etwa 2000 *m* Stoff fassen. Man kann aber beträchtlich mehr Ware dämpfen, da man 2 und bei leichten Mustern sogar 4 Lagen Ware gleichzeitig durchlaufen lassen kann, wobei 2 Mitläufer nötig sind. Dagegen kann man 3 Lagen Ware mit nur 1 Mitläufer dämpfen, indem man die eine Lage

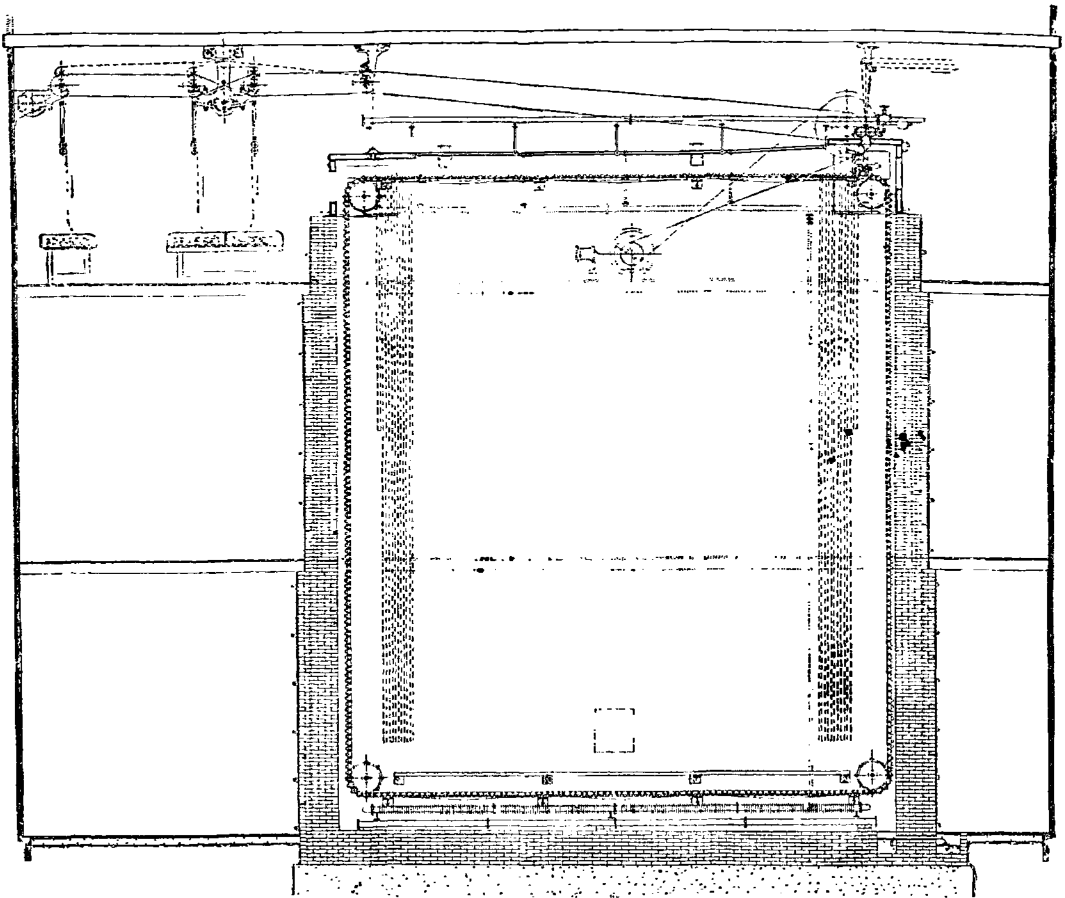


Abb. 238. Continuedämpfer.

gegen die Rückseite der zweiten Lage laufen läßt. Bei schweren Mustern empfiehlt es sich, nur 2 Lagen zu nehmen, die mit ihren bedruckten Flächen gegeneinander gerichtet, aber durch einen Mitläufer getrennt werden. Die Dämpfzeit dauert etwa $1-\frac{5}{4}$ h; bei schweren Böden kann ein zweimaliges Dämpfen empfehlenswert sein. Als Mitläufer kann Rohware dienen, wobei aber zu beachten ist, daß lange gedämpfte Ware geschwächt wird, oder es werden für die Dämpfe eigene Mitläufer geführt.

Die oben beschriebene Continuedämpfe ergibt sehr gute Resultate und ist in Großbetrieben ganz unentbehrlich. Immerhin gibt es doch noch einzelne Farben, die man zweckmäßiger im Sack dämpft, wie helle Unitöne, dann auch mitunter schwere Decker. Auch für das Dämpfen der Wolle und der Seide kann das Sackdämpfen kaum entbehrt werden.

Hänge. Die Warenhänge spielt in modernen Fabriken nur noch eine untergeordnete Rolle, da man bestrebt ist, die Entwicklung der Farben möglichst durch Dämpfen zu bewirken. Sie dient immerhin noch in älteren Werken zur Entwicklung von Anilinschwarz, dann zur Fixierung von Tonerde- und Eisenbeizen. Die Hängen bilden hohe Gebäude, in denen die Gewebe in langen Stoffalten herunterhängen und durch Rippenheizrohre die gewünschte Temperatur (30—35°) erhalten wird. Gleichzeitig wird durch Einlassen von Wasserdampf oder durch Verdampfen von Wasser dafür gesorgt, daß die nötige Feuchtigkeit vorhanden ist, was mit Hilfe des Psychrometers von August ermittelt wird. Meist bleiben die Stücke 24 h zur Entwicklung, wobei sie vor direktem Licht und vor Luftzug zu schützen sind. In gewissen Fällen werden die Hängen auch zu Trockenzwecken benutzt für Ware, die auf den Trockenmaschinen nicht getrocknet werden kann, wie Kreppartikel, Seidenware od. dgl. m.

Waschmaschinen. Mit Ausnahme weniger Waren, die sofort nach dem Dämpfen zur Fertigstellung gelangen (Futterstoffe z. B.), wird fast immer nach dem

Dämpfen gewaschen, um die Verdickung und die überschüssige Farbe oder den überschüssigen Farblack zu entfernen, womit eine Läuterung der zurückbleibenden Färbung verbunden ist. Dasselbe gilt auch für diejenigen Artikel, die, wie die auf der Faser erzeugten Azofarben, ohne Dämpfen fertiggestellt werden.

Je nach Umständen passiert die Ware zunächst Chrombäder (Anilinschwarz, Blauholzschwarz, Gallocyanin, Küpenfarben u. s. w.), Kreidebäder (Beizenfarben), Antimonbäder (basische Farben) oder Säuren (Naphtholazofarben) u. s. w.; diese Bäder werden in breiter Form auf dem Foulard oder der Breitpassiermaschine gegeben; dann kommt die Ware zur Waschmaschine.

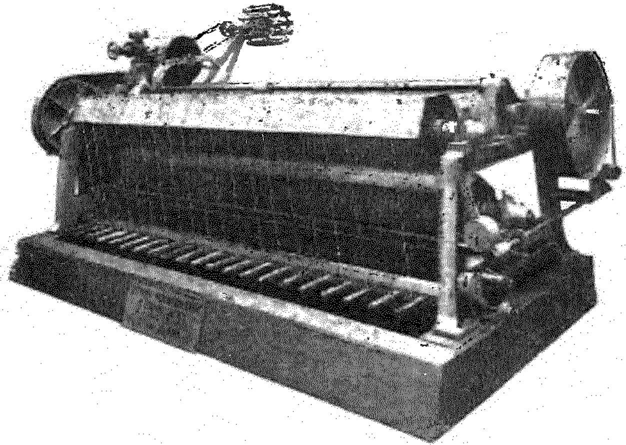


Abb. 239. Strangwaschmaschine. (ZITTAUER MASCHINENFABRIK UND EISENGIESZEREI A.-G., Zittau i. S.)

Die Auswahl der Waschmaschine hängt viel von der zu behandelnden Ware ab sowie von den bedruckten Farben. Meistens werden wohl Continuewaschmaschinen gebraucht; an der einen Seite der Maschine wird der eingeführte Stoff durch eine Porzellanöse in einen Strang verwandelt und geht als endloses Band in Spiralen durch die Maschine hindurch, an der anderen Seite, durch Zugwalzen geführt, wieder heraus. Bei leichteren Mustern genügt einmalige Passage durch die Waschmaschine; bei schweren Mustern muß wiederholt passiert werden, oder man verbindet dann die beiden Enden eines Warenstranges zu einem geschlossenen Bande, welches je nach Bedarf die gewünschte Zeit in der Waschmaschine verbleibt (Abb. 239).

Die Waschmaschine selbst kann nach dem CLAPOT-System gebaut sein, wobei die Windungen der Ware durch schwere Holzwalzen gequetscht werden und die Ware in gespanntem oder losem Zustande durch die Maschine hindurchgeht, oder nach dem Haspelsystem, in welchem mehrkantige Haspel durch Anschlagen an das Gewebeband das Waschen bewirken. Es gibt auch Waschmaschinen, welche CLAPOT- und Haspelsystem verbinden, und es sind natürlich eine große Anzahl verschiedener Modelle möglich, die hier nicht ausführlich besprochen werden können.

Es muß aber nochmals betont werden, daß die Auswahl der Waschmaschine von der Warengattung, von den Farben, der Schwere des Musters u. s. w. abhängig ist und daß auch hier nur weitgehende Erfahrung entscheiden kann. Leichte Gewebe können auf zu schweren Maschinen leiden, andererseits muß durch das Waschen der überschüssige Farblack entfernt werden, so daß die Ware beim Verlassen der Maschine dem Wasser beim Drücken und Kneten keine nennenswerte Farbe mehr abgibt. Verhältnismäßig selten werden Breitwaschmaschinen gebraucht, da ihre Wirkung gewöhnlich viel geringer ist; sie kommen für leichte Druck- und Ätzmuster u. s. w. in Frage.

Ist die Ware vollkommen rein gewaschen, so sind zur Läuterung der Farbe noch nachträgliche Operationen notwendig, von denen das Seifen die wichtigste ist.

Das Seifen kann je nach der Ware auf der Haspelkufe erfolgen oder auf einer CLAPOT-Kufe, in der die Stücke entweder einzeln laufen oder in endlosem Warenstrang zusammengenäht sind. Die größte Lieferung wird selbstredend erzeugt bei kontinuierlichem Seifen. Man benutzt hierzu eine Reihe von Seifenkufen nach dem CLAPOT-System, in denen die Ware fortlaufend als endloses Band durchgeht. Die Temperatur der Seifenbäder wird zweckmäßig so gehalten, daß sie von Kufe zu Kufe ansteigt, bis zur gewünschten Temperatur, damit kein Einfärben des Weiß in den heißen, durch abfallenden Farblack gefärbten Seifenbädern erfolgt. Nach dem Austritt aus den Seifenbädern wird nochmals in frischem Wasser gespült, dann entwässert und getrocknet.

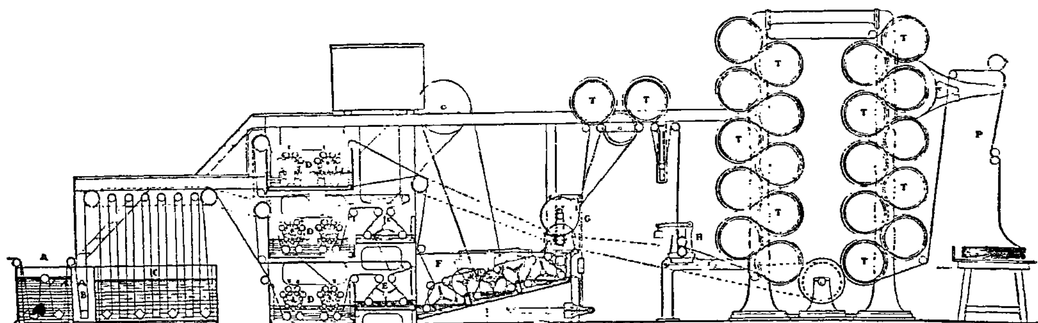


Abb. 240. Continueseiferei, System REMY.

A Kufe für Brechweinstein, Soda u. s. w.; *B* Spülbottich mit Spritzrohr; *C* Erste Seifenkufe; *D* Patentierte Apparate zum selbsttätigen Hämmern des Gewebes; *E* Waschkufen; *F* Waschmaschine mit 3 Abteilungen und Spülvorrichtung; *G* Quetschvorrichtung; *H* Foulard; *T* Zylindertrockenmaschine; *P* Mechanischer Faltapparat.

Schwere, bödige Ware muß nach dem Waschen gemalzt werden, um die Stärkeverdickung zu entfernen; dies geschieht entweder mit Malz oder zweckmäßig mit einem Malzextrakt (s. auch Diastatische Malzextrakte, Bd. **III**, 653; Diastafor der DIAMALTGESELLSCHAFT A.-G., München; Biolase, Bd. **II**, 394) bei etwa 50° auf der Haspelkufe. Nach $1/2^h$ ist die Stärke vollkommen verzuckert und die Ware ganz weich geworden. Sie wird nun geseift, bis sie nichts mehr abgibt; bei schweren Böden (Anilinschwarz, Alizarinrot z. B.) ist oft mehrmaliges Seifen vonnöten, um die Ware vollkommen zu reinigen; auch hier muß die Temperatur der Seifenbäder erst nach und nach gesteigert werden. Die Seifenmenge muß so bemessen sein, daß die Bäder kräftig schäumen; über die Temperatur der Bäder und die Zeit, während welcher geseift wird, lassen sich allgemeine Angaben nicht machen, da sie wesentlich von den Farben abhängen. Für Alizarinrot, Anilinschwarz und die früher im Hemdenartikel üblichen Farben geht man bis etwa 60°, für Küpenfarben ist direkt kochendes Seifen nötig; dagegen können vielfarbige Muster mit Tanninfarben nur bei mäßiger Temperatur behandelt werden. Das Seifen im Strang, wie es eben geschildert wurde, ist hauptsächlich für weißbödige Ware geeignet, so vor allem für Hemdenware, für welche es sich gut bewährt. Zur Fertigstellung von mehrfarbigen Mustern mit Dampffarben — sog. Robes — ist bei großer Lieferung eine Breitwasch- und Seifmaschine angezeigt, wie sie in großen Betrieben überall gebräuchlich ist, deren Größe und Einrichtung natürlich je nach der Verwendung und dem Erbauer ziemliche Abweichungen zeigen kann.

Diese Continuewaschmaschine besteht aus einer Reihe von Rollenkufen, durch welche die Ware in breitem Zustande hindurchgeht. Zwischen je zwei Rollkufen befindet sich entweder ein Quetschwalzenpaar oder ein Haspel, die von einer Längswelle mit Kegelrädern angetrieben werden und die Ware aus einer Kufe zur anderen befördern (Abb. 240).

Es sind je nach der Größe 3—7 Kufen vorhanden, die aus Holz oder Eisen sein können. Die erste Kufe enthält Wasser, bzw. kann sie die zur Fixierung der Farben nötigen Brechweinsteinbäder oder Kreidebäder aufnehmen; dann folgen 1 oder 2 Waschkufen mit Wasser und hierauf die Seifenkufen, in denen die Temperatur der Bäder nach und nach ansteigt; endlich kommt wieder eine Spülvorrichtung, um die Seife auszuwaschen; dann wird die Ware durch Quetschwalzen entwässert und durch ein Tafelwerk abgelegt.

Bei gewissen Konstruktionen enthalten die Kufen nur glatte Rollen zur Weiterleitung der Ware; in anderen Fällen sind vierkantige Haspel vorhanden (MORITZ JAHR), wodurch die Stoffbahn energischer geläutert wird; andere Maschinen besitzen Schläger, welche entgegengesetzt der Warenbahn rotieren (MATHER-PLATT), oder sind mit rotierenden Spritzvorrichtungen versehen, welche das Wasser unter Druck durch die Stoffbahn hindurchtreiben (FARMER, GEBAUER). Die Auswahl der Bauart der Maschine hängt wohl hauptsächlich von den örtlichen Verhältnissen ab, dann von der Ware, die behandelt werden soll. Am besten arbeiten diese Maschinen bei gleichmäßiger Warengattung. Bei allen wird übrigens das Gegenstromprinzip benutzt, indem die Ware dem reinen Wasser oder der reinen Seifenlösung entgegengeht (Abb. 240).

Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, daß die Temperatur der Seifenbäder von den Farben abhängig ist; man wird aber im allgemeinen höhere Temperaturen verwenden als beim Seifen im Strang, da die Ware nur verhältnis-

mäßig kurze Zeit in den Bädern verbleibt. Das Seifen im Schaum allein soll ebenfalls in bestimmten Fällen empfehlenswert sein. Es gibt dann auch Ware, die nicht geseift zu werden braucht, sondern bloß gründlich gewaschen wird, wie die Möbelstoffe z. B.; andere Ware, die viel abladet, wird durch Einhängen in fließendes Wasser vorgewaschen oder auch ganz auf diese Weise fertiggestellt. Dieses Verfahren ist auch zweckmäßig zur Reoxydation von Leukoderivaten (Indigo auf Türkischrot), kann aber natürlich nur dann gebraucht werden, wenn ein Bach zur Verfügung steht.

Die am Strang oder breit geseifte Ware kommt nun zum Trocknen. Die breit geseifte und gespülte Ware wird durch ein Quetschwalzenpaar möglichst entwässert und kann dann direkt auf die Trockenzylindermaschine geleitet werden. Sehr oft ist übrigens die Trockenmaschine direkt mit der Waschmaschine verbunden. Die im Strang befindliche Ware muß dagegen zunächst ausgebreitet werden, was entweder von Hand oder mit entsprechenden mechanischen Vorrichtungen (Ausbreiter nach BIRCH) erfolgen kann. Verhältnismäßig seltener ist die Entwässerung mit der Schleudermaschine, die naturgemäß umständlicher ist, aber sehr gut entwässerte Ware liefert.

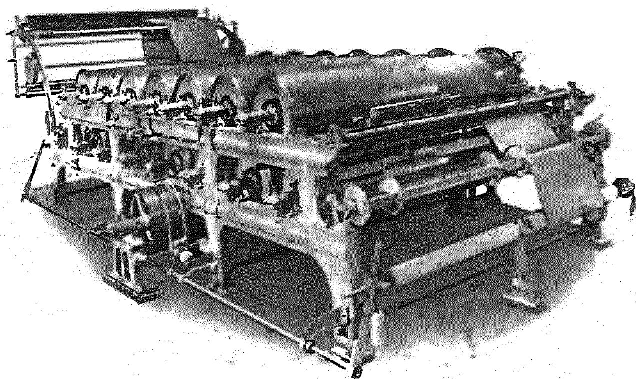


Abb. 241. Horizontale Zylindertrockenmaschine. (ZITTAUER MASCHINENFABRIK UND EISENGIESZEREI A.-G., Zittau i. S.)

Das Trocknen erfolgt fast ausschließlich auf der Zylindertrockenmaschine (Abb. 241), welche ebenfalls in zahlreichen Modellen ausgeführt wird, die sich durch Größe, Zahl, Anordnung, Umfang der Trockenzylinder unterscheiden. Meist bestehen die Trockenzylinder aus Kupfer mit einem Durchmesser von 45 *cm* und werden in der Breite von 1–3 *m* gebaut, so daß 1–3 Warengänge gleichzeitig getrocknet werden können. Die Zylinder laufen in hohlen Zapfen; auf der einen Seite derselben strömt der Dampf herein, auf der anderen Seite wird das Kondensationswasser abgeleitet. Jede Trommel besitzt dann ein Luftventil, Manometer, Reduzierventil, Kondenstöpfe u. s. w. Ein Vorgelege gestattet, der Maschine verschiedene Geschwindigkeiten zu erteilen, da naturgemäß dicke Stoffe langsamer trocknen als dünne. Die Zylindertrockenmaschine ist außerordentlich leistungsfähig und wird daher soviel wie möglich gebraucht. Sie längt allerdings die Stücke, doch wird die Breite durch Ausrecken bei der Appretur wieder gewonnen.

Zum Trocknen werden dann noch gebraucht: der Spannrahmen, der allerdings wenig leistungsfähig ist und nur dann in Frage kommt, wenn die Ware nicht in die Länge ausgereckt werden darf, dann die Kalt- oder Warmhänge. Im allgemeinen vermeide man es, bunte Ware längere Zeit liegen zu lassen, da mitunter Abflecken der Farbe eintreten kann; auch teilweises Antrocknen oder Anfrieren im Winter kann zu Übelständen Anlaß geben.

Chloren. Die Ware wird nun im trockenen Zustande meist revidiert, um sie auf Fehler und Defekte zu untersuchen, die sich mitunter von Hand ausbessern lassen; dann wird sie zur Appretur weitergeleitet. In vielen Fällen ist es allerdings nötig, das Weiß, welches durch die Operationen des Waschens und Seifens eingefärbt wurde, zu reinigen, was durch Behandlung mit verdünnter Chlorkalk- oder Chlorsodalösung bei erhöhter Temperatur geschieht. Man unterscheidet Trockenchlor und Dampfchlor. Bei ersterem geht die Ware breit durch einen Foulard, dessen Trog eine schwache Chlorlösung enthält, und läuft dann direkt auf die Zylindertrockenmaschine. Beim Dampfchlor dagegen geht die mit Chlorlösung imprägnierte Ware durch einen mit Dampf gefüllten Kasten, in dem sie kurze Zeit verbleibt.

Der Dampfchlorapparat kann, dies sei nebenbei bemerkt, auch dazu benutzt werden, um eine Ammoniakpassage zu geben, was für das längere Dämpfen der mit Anilinschwarz bedruckten Ware notwendig ist. Die Stärke des Chlorbades richtet sich nach der größeren oder geringeren Chlorechtheit der Farben sowie nach dem Einfärben des Weiß, so daß sich allgemeine Angaben kaum machen lassen; man wird je nach Umständen Bäder von 0,2–1° *Bé* gebrauchen. Unentbehrlich ist auch das Chloren für die Färbeartikel auf Metallbeizen oder Tanninbeizen, um das Weiß zu reinigen. Meist ist in diesen Fällen noch ein Seifen nach dem Chloren notwendig, um die Ätzung vollkommen weiß

zu erhalten; ein Seifen ist dann auch nötig, wenn, wie beim Chloren des Pararots, die Stücke einen charakteristischen Geruch nach Chlorphenol annehmen, der unbedingt entfernt werden muß.

Die in Farbe und in Weiß befriedigende Ware kommt jetzt zur Fertigstellung oder Appretur (s. Bd. **I**, 552). Nur sei bemerkt, daß Druckware meist gebläut wird, um ein bläuliches Weiß zu erhalten.

Färbemaschinen und Färberei. Verschiedene Artikel der Druckerei werden in Verbindung mit der Färberei ausgeführt, sei es, daß die Ware vor dem Drucken gefärbt wird, sei es, daß die Färbeoperationen erst nachher erfolgen. Eine jede bedeutende Druckfabrik wird daher stets über eine größere oder kleinere Färberei verfügen, welche die nötigen Färbemaschinen enthält. Von diesen seien hauptsächlich erwähnt: der Färbefoulard zum Färben in direkten Farben, insbesondere für helle Töne, oder zum Überfärben von vorgedruckter Ware. In Ermanglung eines solchen kann das Überflatschen in hellen Tönen auch auf der Druckmaschine mit einer geeigneten Flatschwalze und entsprechend dünner Farbe ausgeführt werden.

Zum Breitfärben ist der Jigger sehr geeignet, der für direkte Entwicklungsfarben, für Tanninfarben und gewisse Beizenfarben Verwendung findet. Ist in einer Farbe eine große Produktion notwendig, so empfiehlt sich die Aufstellung einer Breitfärbemaschine, auf der sowohl einfachere Färbungen (direktziehende Farben, Schwefelfarben) wie auch Beizenfärbungen (z. B. Alizarinrot) ausgeführt werden können. Eine Breitfärbemaschine dient auch zum Färben von Indigo auf der Küpe, da zum nachträglichen Ausätzen eine große Lieferung küpenblaugefärbter Stoffe notwendig ist. Das Färben auf dem Sternreifen ist nur in der Pappfabrikation üblich; es ist dies eine Spezialität der Blaudruckereien. Wichtig ist dann weiter die Färbemaschine für Naphtholazofarben, auf der sowohl Glattware zum nachträglichen Ätzen wie reservierte Ware ausgefärbt werden können. Meist erfolgt das Färben auf dem Foulard mit nachfolgendem Luftgang, währenddessen die Kupplung erfolgt; nur bei Buntreserven empfiehlt sich das Färben auf einer Rollenkufe ohne Ausquetschvorrichtung, um das Abflecken zu verhindern.

Eine wichtige Färbevorrichtung ist dann die Färbekufe, in der das Färben im Strang erfolgt; jedes einzelne Stück bildet einen endlosen Schlauch und wird durch den sich drehenden Haspel beständig bewegt. Die einzelnen Stücke sind durch eine Rechenvorrichtung voneinander getrennt. Die Färbekufe dient hauptsächlich zum Färben von Beizen (Metallbeizen, Tanninbeizen), sei es glatt, sei es nach erfolgtem Ausätzen. Sie kann allerdings in weniger vorteilhafter Weise auch zum Färben von direkten Azofarben, Schwefelfarben, ferner zum Diazotieren und Entwickeln gebraucht werden. Die Haspelkufe ist auch zum Kleien nach dem Färben, dann zum Warmwässern, zum Spülen u. s. w. geeignet, kurz, sie findet vielseitige Verwendung.

Die gefärbte Ware wird nach dem Färben auf ähnlichen Maschinen gewaschen wie die Druckware, sei es auf dem Clapot oder der Haspelwaschmaschine: dann wird sie durch Schleudern oder Auspressen entwässert und auf der Zylindertrockenmaschine getrocknet. Verschiedene Farben verändern sich in der Hitze; doch kehrt die Farbe beim Abkühlen meist unverändert wieder. Die ausgeätzte, bunte Ware kommt nach dem Trocknen direkt zur Appretur oder wird noch gechlort, geseift u. s. w., wie oben schon ausgeführt wurde. Die Glattware dagegen, die zum Drucken bestimmt ist (Ausätzen von weißen und bunten Farben, Überdruck von Schwarz), kommt zunächst in die Präparation und macht den Weg durch, den die weiße Ware vor dem Druck durchläuft; sie wird nach Bedarf geschoren, gebürstet, aufgerollt u. s. w. oder ev. präpariert (Glucoselösung für Indigodruck auf Alizarinrot).

Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, daß an der Ware, um sie richtig zu leiten, entsprechende Zeichen angebracht werden müssen, aus denen die Färbeart, die Druckfarbe, die Behandlung u. s. w. zu erkennen sind. Außerdem trägt die gebleichte Ware noch das Zeichen des Bleichpostens, und mitunter sind noch verschiedene andere Kennzeichen vorhanden, die sich auf die Lieferungsfristen, Partienummern u. s. w. beziehen.

Chemische Hilfsmittel der Druckerei.

I. Verdickungsmittel.

Die Rolle der Verdickungsmittel wurde schon vorhin erwähnt; sie sollen der aufzudruckenden Farbe die nötige Zähigkeit erteilen, damit kein Auslaufen auf dem Stoffe stattfindet. Da mit wenigen Ausnahmen (Albumin, Casein z. B.) die Verdickung

an der Befestigung selbst keinen Anteil nimmt, also nicht direkt als Klebestoff dient, sondern nach erfolgter Behandlung wieder ausgewaschen wird, ist sie nur als Hilfsstoff zu betrachten. Die Verdickungsmittel müssen immerhin verschiedenen Anforderungen entsprechen: Sie sollen in Wasser leicht löslich oder quellbar sein und hierbei eine Verdickung ergeben, die große Klebkraft bzw. Zähigkeit, Viscosität oder Steifigkeit besitzt oder, wie man fachmännisch sich ausdrückt, zügig ist; der Preis muß selbstredend möglichst gering sein; dann soll die Verdickung einen neutralen chemischen Charakter aufweisen, damit sie mit den übrigen Bestandteilen der Farbe keinerlei Reaktion eingeht; das Auswaschen nach erfolgter Fixierung soll möglichst leicht erfolgen u. s. w. Es gibt natürlich keinen einzigen Klebestoff, der allen diesen Ansprüchen vollkommen gerecht wird, und so sind verschiedenartige Verdickungen im Gebrauch; je nach dem Zweck wird man der einen oder der anderen den Vorzug geben.

Ihrem Ursprunge nach kann man die Verdickungsmittel einteilen in vegetabilische, animalische und mineralische Verdickungsmittel; die ersten sind bei weitem die wichtigsten.

a) Vegetabilische Verdickungsmittel. Vor allem sind hier zunächst die Stärkearten von Wichtigkeit und insbesondere die Weizenstärke. Gebraucht wird auch die Maisstärke, während sich die billige Kartoffelstärke (Fécule) sowie Reisstärke für Verdickungszwecke nicht bewährt haben, dagegen in der Appretur als solche oder in Form verschiedener Präparate große Verwendung finden. Man gebrauche nur allerbeste Qualitäten, da der aus minderwertigen Sorten hergestellte Kleister nach einiger Zeit kurz und klumpig wird, so daß keine homogenen Druckfarben entstehen. Denselben Übelstand zeigt übrigens auch die Kartoffelstärke; geringere Sorten enthalten dann auch mitunter Reste von Kleie, Sand und sonstigen Unreinigkeiten, die zu zahlreichen Übelständen Anlaß geben können.

Zur Herstellung eines guten Stärkekleisters muß die Stärke zuerst mit kaltem oder lauem Wasser angerührt werden, wobei sie vollständig zu feinem Pulver zerfällt; erst jetzt wird durch Erhöhung der Temperatur die Verkleisterung durchgeführt, wobei die Stärkekörner aufquellen und eine homogene steife Masse, den Kleister, ergeben. Nach Verkochung wird dann unter stetem Rühren abgekühlt. Durch längeres Kochen wird der Kleister dünner, insbesondere bei Gegenwart von Essigsäure. Mineralsäuren dürfen überhaupt nicht zugegen sein, weil sonst Verflüssigung durch Verzuckerung eintritt; man gibt solche zweckmäßig erst nach dem Erkalten zu. Alkalische Farben können mit Stärke allein nicht verdickt werden. Für eine normale Verdickung werden 150–200 *g* Stärke pro 1 *l* gebraucht, außerdem werden oft wechselnde Mengen Essigsäure – bis 300 *g* pro 1 *kg* – für gewisse Zwecke zugegeben. Reine Stärkeverdickung eignet sich für feine Muster, die scharf stehen sollen, aber nicht für schwere Muster.

Durch Rösten der Stärkearten erhält man die als hell- oder dunkelgebrannte Stärken, Stärkegummi, Dextrin, Leiogomme, British Gum u. s. w. bekannten Produkte, die sich von den Stärken durch ihre Wasserlöslichkeit auszeichnen (s. Dextrin, Bd. **III**, 627).

Die als hell- und dunkelgebrannte Stärken erhaltenen Produkte sind meistens aus Weizenstärke, Leiogomme aus Kartoffelstärke, British Gum aus Maisstärke hergestellt. Die wenig gebrannten Stärken, hellgebrannte Stärken, helle Dextrine enthalten teilweise noch unveränderte Stärke und verdicken erheblich mehr als die dunklen Marken, die sehr flüssige Verdickungen ergeben. Ferner sind die Lösungen dieser Produkte ziemlich dunkel, so daß sie für helle Farben nicht gebraucht werden können, und die Gegenwart der reduzierend wirkenden Produkte (Maltose?) bewirkt, daß die Drucke wesentlich heller ausfallen als mit Stärke. Dagegen liefern sie mehr gummiartige, geschmeidigere Verdickungen als die Stärkekleister und werden vielfach in Verbindung mit diesen gebraucht, um den etwas kurzen Stärkeverdickungen die nötige Zügigkeit zu erteilen. Ohne Zusatz wird man 750–1250 *g* dieser gebrannten Stärken pro 1 *l* gebrauchen, während in Verbindung mit Stärke etwa 150 *g* Stärke und 50 *g* British Gum pro 1 *l* anzuwenden sind. Die British-Gum-Verdickung eignet sich auch zur Verdickung alkalischer Farben, entweder allein oder in Verbindung mit Maisstärke.

Eine sehr wichtige Verdickung ist der Tragantgummi, bekanntlich das Exsudat verschiedener Astragalusarten. Der Gummitragant kommt in den Handel in Form hornartiger, charakteristischer Gebilde, die von wechselnder Farbe, rein weiß bis mehr oder weniger bräunlich, sind. Die rein weißen sind für Verdickungszwecke meist zu teuer; es kann auch schwach gefärbte Ware Verwendung finden, die zweckmäßig vor Ankauf auf die Verdickungsfähigkeit zu prüfen ist und gleichmäßig blättrig sein soll. Tragantgummi ist in Wasser unlöslich, quillt aber bei

längerem Kochen zu einem dicken Schleim auf, Tragantschleim genannt, der für die Druckerei ganz unentbehrlich ist. Die verdickende Kraft ist ganz erheblich, so daß durchschnittlich nur 70 *g* pro 1 *l* (60—120 *g*) benötigt werden, um eine mittlere Verdickung zu erhalten. Die Verkochung kann entweder im offenen Kessel erfolgen — sie dauert dann etwa 6—8^h — oder zweckmäßiger im Druckkessel bei etwa 1—2 *Atm.*, wo die Zeitdauer auf 1—2^h abgekürzt werden kann.

Der große Vorteil des Tragants ist, daß er den Stoffen keinerlei Härte erteilt; er wird daher vielfach als Zusatz zu Klotz- und Pflatschfarben gebraucht. Als Verdickungsmittel wird er allein selten verwendet, aber viel in Verbindung mit Stärke als Stärke-Tragant-Verdickung für saure Farben, insbesondere schwere Böden; dann auch mit gebrannter Stärke, wobei man eine sehr geschmeidige, gummiartige Verdickung erzielt.

Als billiger Ersatz für Tragant werden in wachsendem Maße Johannisbrotkörner verwendet, die mehr oder weniger fein gemahlen unter verschiedenen Namen (Cephen, Gomme, Gatti, Caroube u. s. w.) in den Handel gebracht werden. Zur Verdickung von basischen Farben ist diese Verdickung allerdings ungeeignet.

Wichtig sind dann weiter die Gummiarten (s. d.), die man zweckmäßig in lösliche und unlösliche einteilen kann. Doch ist die Trennung nicht scharf, da gewisse Arten, wie z. B. die Ghattigummi, eine Mittelstellung einnehmen. Zu den löslichen Gummiarten gehören vor allem die Senegalgummi, arabischen Gummi, Kordofangummi u. s. w., die in einer Konzentration von 500—1250 *g* prachtvolle, zügige Verdickungen ergeben, die hauptsächlich zum Drucken reiner, heller Töne zu empfehlen sind. Der hohe Preis ist allerdings ihrer allgemeinen Verwendung hinderlich, und sie sind vielfach und mit Erfolg durch die indischen Gummiarten ersetzt worden. Diese sind in kaltem Wasser unlöslich; sie werden erst bei andauerndem, 10—12stündigem Kochen gelöst. Säurezusatz (am besten Essigsäure) erleichtert die Aufschließung. Vorteilhafter werden sie jedoch, wie die Tragantgummi, durch 2—3stündiges Kochen unter Druck aufgelöst und ergeben in einer Stärke von 250—400 *g* vorzügliche Verdickungen. Man läßt die erhaltene Gummilösung stehen, damit die Unreinigkeiten sich abscheiden können. Diese löslich gemachten Gummi eignen sich auch zum Verdicken von alkalischen Farben, weniger für Beizenfarben (insbesondere Chromfarben), da sie durch Metallbeizen leicht koaguliert werden. Die durch Aufschließung erhaltene Lösung wird durch Eindampfen in feste Form gebracht und das erhaltene Produkt unter dem Namen Industriegummi, Plattengummi, Gomme Labiche u. s. w. gehandelt. In dieser Form ist es direkt wasserlöslich.

Wie schon erwähnt, sind die Gummiverdickungen vor den Stärke- und Tragantverdickungen dadurch ausgezeichnet, daß sie das ideale Verdickungsmittel in bezug auf Zügigkeit bilden; doch ergeben sie z. B. infolge ihrer reduzierenden Eigenschaften stets hellere Töne als die eben genannten Verdickungen.

Von anderen vegetabilischen Verdickungsmitteln seien noch erwähnt: Weizenmehl, dann seltener Leinsamen, Flohsamen, Carraghen-Moos und Blandola; statt Tragant das billige Lichen. Doch wäre zu erwähnen, daß diese Verdickung basische Farbstoffe ausfällt, daher hauptsächlich für Beizendruck (z. B. Vigoureuxdruck) in Betracht kommt. Neuerdings sind auch Verdickungsmittel empfohlen worden, die aus den Früchten der verschiedenen Sorten der Bananenpflanzen stammen; sie sollen beim Drucken der Küpenfarben ausgiebigere und lebhaftere Farben ergeben (*D. R. P.* 453 576).

b) Animalische Verdickungsmittel. Vor allem wäre zu erwähnen Albumin, welches weniger als Verdickungsmittel denn als Klebemittel für anorganische Farbstoffe, Farblacke u. s. w. in Betracht kommt. Man verwendet entweder das teure, farblose Eialbumin für helle Farben oder, so weit als möglich, das billigere, braune Blutalbumin für dunkle Töne, insbesondere für den Schwarzdruck (Anilinschwarzlack). Albumin löst man zu etwa 500—1000 *g* in 1 *l* auf; es wird wohl nie für sich allein gebraucht, sondern stets in Verbindung mit Tragant.

Bestimmten Zwecken dient Casein, welches in Wasser unlöslich ist, aber in alkalischen Mitteln, Borax, Ammoniak u. s. w. gelöst werden kann. Weniger Verwendung finden auch Leim, Gelatine, Kleber und ähnliche Präparate.

c) Mineralische Verdickungsmittel. Als solche wären zu erwähnen: Tone, insbesondere Pfeifenerde (Terre de Sommières), China-Clay, Kaolin und ähn-

liche Silicate, die aber nur ausnahmsweise für sich allein gebraucht werden können, da sie in Wasser unlöslich sind, daher keine Zügigkeit besitzen. Sie dienen hauptsächlich in Verbindung mit den vegetabilischen Verdickungsmitteln, um z. B. bei Ätzfarben schärfere Drucke zu erhalten. So kann man 100–200 *g* Kaolin je 1 *l* Stärketragantverdickung zu ihrer Versteifung einführen, in anderen Fällen es auch zur Erhöhung der Reservewirkung einer Reserve gebrauchen. Bei den mineralischen Verdickungsmitteln ist hauptsächlich auf die Abwesenheit von Sand u. s. w. zu achten, da sonst schwere Übelstände beim Druck (Rakelstreifen) entstehen können.

Außer den genannten wichtigsten Verdickungsmitteln können für spezielle Zwecke noch weiter gebraucht werden: Harze, Lacke bzw. Firnisse, bakelitartige Produkte (s. Bakelit, Bd. **II**, 58), Celluloseesterlösungen (s. Bd. **I**, 116) u. dgl., wie beim Aufdruck von Metallpulver, bei Harzreserven u. s. w.

Was die Wahl des Verdickungsmittels anbelangt, so hängt sie nicht nur vom Muster, sondern auch vom Farbstoff und von den zu bedruckenden Stoffarten ab; die richtige Wahl des Verdickungsmittels ist ein wichtiger Faktor zur Erzielung guter gleichmäßiger Drucke. Man verwendet entweder eine einzige Verdickung oder trachtet, durch passende Mischung verschiedener Verdickungsmittel die für einen bestimmten Zweck nötigen Eigenschaften der Druckfarbe zu erzielen. So wird der für viele Zwecke zu kurze Stärkekleister durch Zusatz von gebrannter Stärke zügiger; aus ähnlichen oder anderen Gründen sind dann die in der Praxis üblichen Verdickungen entstanden. Außerdem erhalten die Verdickungen für bestimmte Zwecke entsprechende Zusätze, vielfach Essigsäure, die bei Beizenfarben eine vorzeitige Lackbildung verhindern soll; dann bilden auch Öle, die sich in den Verdickungen emulgieren, wichtige Zusätze, da sie die Verdickung besonders geschmeidig machen. Ein Zusatz von Terpentin ist bei stark schäumenden Farben (z. B. Albumin) üblich; zum Verhindern der Schimmelbildung bzw. Fäulnis müssen mitunter auch antiseptische Substanzen (z. B. Formaldehyd, Ameisensäure, Chloralhydrat) zugegeben werden.

II. Hilfsstoffe zur Herstellung von Farben bzw. Färbungen.

In der Druckerei bedient man sich wie in der Färberei einer Reihe von Produkten, welche entweder einheitliche, wohl definierte chemische Verbindungen sind oder für die speziellen Zwecke der Druckerei hergestellt werden. Die ersteren bedürfen keiner eingehenden Besprechung, da sie, wie die Säuren, Alkalien, Neutralsalze u. s. w., in jedem chemischen Handbuche beschrieben sind. Die anderen müssen dagegen hier kurz erörtert werden.

Wichtig als Hilfsstoffe sind namentlich organische Säuren: Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Milchsäure, Weinsäure und Citronensäure. Die jetzt leicht zugängliche Glykolsäure scheint noch keine größere Bedeutung erlangt zu haben.

Die Essigsäure wird entweder in der Stärke von 6° *Bé* (= 30%) oder 7° *Bé* (= 40%) gebraucht; sie soll frei von Mineralsäuren und Eisen sowie möglichst wasserhell sein. Eisessig dient wenig, dagegen der Essigester des Glycerins unter dem Namen Acetin (s. d. Bd. **I**, 105) als Lösungsmittel für basische Farbstoffe und neuerdings Glyezin A (Äthylenthioglykol).

Die billigere Ameisensäure kann mitunter an Stelle der Essigsäure Verwendung finden. Die Handelssäure ist meist 85%ig; 1:4 verdünnt, ergibt sie eine 17%ige Säure, die in der Stärke der Essigsäure von 6° *Bé* (= 30%) nahezu entspricht.

Die Milchsäure kommt vielfach als 50%ige Säure in den Handel; sie hat verschiedene Verwendungen gefunden, z. B. als Lösungsmittel für Diphenylschwarzbase, für Anilinschwarzklotz u. s. w. Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure werden nur rein, krystallisiert gebraucht; bei ihrer Verwendung ist zu beachten, daß sie die Baumwollfaser bei höherer Temperatur erheblich angreifen. Der Äthylester der Weinsäure hat als Äthylweinsäure (s. Bd. **I**, 760) nur geringe Verwendung gefunden.

Eine eingehendere Besprechung erfordern die Metallbeizen, welche zur Fixation der Beizenfarben dienen und zum Teil Handelsartikel bilden, vielfach aber vom Drucker selbst hergestellt werden.

1. Tonerdebeizen. Die Tonerdebeizen werden vornehmlich für Alizarinrot und Alizarinrosa gebraucht. Als Ausgangsmaterial dient jetzt meistens Tonerdesulfat, seltener auch Alaun. Hauptbedingung ist aber, daß die Materialien möglichst eisenfrei seien, da die Reinheit der erzielten Töne wesentlich davon abhängig ist.

Durch partielles Neutralisieren der schwefelsauren Tonerde stellt man basisches Sulfat dar, welches besonders für Glattrot dient. Für Druckzwecke benutzt man lieber Tonerdeacetat; dieses wird entweder durch Auflösen von Tonerdehydrat in Essigsäure oder durch Umsetzung von Alaun mit Bleizucker erhalten. In letzterem Falle hat man es in der Hand, durch Benutzung entsprechender Mengen von Bleiacetat entweder die gesamte Schwefelsäure auszufällen, also reines Tonerdeacetat herzustellen, oder sie nur teilweise zu fällen, wobei essigschwefelsaure Tonerde entsteht. Für diesen Zweck wird hauptsächlich die Umsetzungsmethode gebraucht, da sie für reine essigsaure Tonerde zu

teuer wäre. Dafür dient das schon erwähnte Auflösen von Tonerdehydrat in Essigsäure. Das Tonerdehydrat (s. Bd. **I**, 294), öfters Gelée d'alumine benannt, kann käuflich von Spezialfabriken bezogen werden. Durch Auflösen in Salpetersäure erzeugt man weiter salpetersaure Tonerde, welche im Rotdruck dient.

Von weiteren Tonerdebeizen seien erwähnt: Rhodantonerde (s. Aluminiumrhodanid, Bd. **I**, 311), ebenfalls für Dampfrot; dann chlorsaure Tonerde (s. Aluminiumchlorat, Bd. **III**, 297), welche infolge ihrer Ätzkraft für Oxydationsätzen dient. Seltener werden gebraucht salpeteressigsaure Tonerde, Aluminiumchlorid (eher als saures Salz in der Anilinschwarzerzeugung) u. a. m.

Als alkalische Beize findet Verwendung: Natriumaluminat (s. Bd. **I**, 270), das durch Auflösen von Tonerdehydrat in Natronlauge hergestellt werden kann oder direkt aus Alaun bzw. Aluminiumsulfat mit Natronlauge erhältlich ist.

2. Chrombeizen. Hier sind Chromacetat und Chromsulfit als wichtigste Beizen des Kattundruckers zu erwähnen.

Als Ausgangsmaterial für Chrombeizen dient entweder Chromalaun oder Kaliumbichromat. Aus ersterem stellt man durch Fällen mit Soda Chromhydroxyd (s. Chromverbindungen, Bd. **III**, 422) her, welches auch käuflich ist und durch Lösen in Essigsäure das für Dampffarben wichtige Chromacetat (s. Essigsaure Salze) liefert. Man kann es, allerdings weniger vorteilhaft, durch Umsetzung von Chromalaun mit Bleizucker herstellen. Vielfach wird es auch in den Druckfabriken durch Reduktion von Bichromat in essigsaurer Lösung mittels Glucose, Stärke u. s. w. erhalten. Im letzteren Falle enthält es von der Herstellung her Natrium- oder Kaliumacetat; auch dürfte ein Teil des Chromoxyds an andere organische Säuren gebunden sein, die durch Oxydation der Kohlehydrate entstehen. Die im Druck erhaltenen Resultate können daher von der verwendeten Beize abhängig sein. Chromacetatlösungen (20° *Bé*) sind auch käuflich zu beziehen; man findet ferner im Handel festes Chromacetat, welches in kaltem Wasser gelöst und auf die nötige Stärke eingestellt wird.

Durch Behandeln von Chromhydroxyd in Teig mit schwefliger Säure erhält man Chrombisulfitlösung (20–24° *Bé*), welche hauptsächlich für Klotz- und Färbeartikel in Betracht kommt.

Außerdem werden noch gebraucht: die alkalische Chrombeize, hergestellt durch Auflösen von Chromhydroxyd in Natronlauge, Chromsulfoacetat, Chromformiat, Chromacetonitrate, Chromsulfocyanat, Chromchlorat und verschiedene Chromchromate, deren Bedeutung geringer ist. Ihre Herstellung erfolgt nach ähnlichen Methoden wie diejenige der Tonerdebeizen, also vielfach durch Doppelumsetzung.

An die Chrombeizen kann man die hauptsächlich als Oxydationsmittel dienenden Chromate und Bichromate anschließen. Vor allem wichtig ist das Natriumbichromat, welches das schwerer lösliche Kaliumsalz vielfach ersetzt hat. Bariumchromat und besonders verschiedene Bleichromate dienen sowohl als Farbstoffe wie für Oxydationszwecke.

3. Eisenbeizen. Am wichtigsten ist holzessigsaures Eisen, welches fast immer aus dem Handel bezogen wird (14° *Bé*) und früher in der Blauholzfärberei ausgedehnte Verwendung gefunden hat. Der Gebrauch ist durch Einführung des Anilinschwarz stark zurückgegangen. Hergestellt werden ferner Eisenacetat aus Ferrosulfat und Bleizucker sowie Eisennitrat aus Eisen und Salpetersäure für Anilinoxydationsschwarz. Eisenrhodanid aus Ferrosulfat und Rhodanbarium dient zur Fixierung von Echtdampfgrün (Bisulfitverbindung des Nitroso-β-naphthols).

Zu den Eisenverbindungen kann man auch die Ferrocyanalkalien rechnen, insbesondere Kaliumferrocyanid (s. Cyanverbindungen, Bd. **III**, 491), welches für Dampfschwarz und in Oxydationsätzen benutzt wird. Verhaltnismäßig wenig dient das rote Blutlaugensalz als teures Oxydationsmittel.

4. Andere Metallbeizen. Tonerde-, Chrom- und Eisenbeizen sind die wichtigsten Metallbeizen in Kattundruck, und im Vergleiche mit ihnen spielen die übrigen Metallbeizen nur eine untergeordnete Rolle.

Antimonbeizen gebraucht man zum Fixieren von Tanninfarben; sie sollen im Anschluß an diese Beize Erwähnung finden. Von Calciumsalzen dient Calciumacetat als Zusatz zu Alizarindampffarben, holzessigsaures Calcium mitunter an Stelle von Bleizucker zur Herstellung von Beizen. Magnesiumacetat wird als Reserve unter Anilinschwarz benutzt; für farbige Reserven dient dagegen das Zinkacetat, welches reservierend wirkt, gleichzeitig aber die basischen Farben fixiert. Zu diesem Zweck wie zur Herstellung von Damasteffekten dient das Zinkweiß (Zinkoxyd). Auch zum Fixieren von Alizarinblau S wird mitunter Zinkacetat verwendet; doch gebraucht man für diesen Zweck vielfach auch Nickelacetat.

Die Kupferverbindungen dienen in Form von Kupfernitrat und Kupferacetat als Zusatz zur Reserve unter Indigo. Kupfersalze sind weiter Sauerstoffüberträger für die Anilinschwarzerzeugung; im Kattundruck hat sich hauptsächlich das unlösliche Schwefelkupfer eingeführt, selten das weiße Kupferrhodanid.

Der Verwendung der Bleiverbindungen wurde schon oben gedacht; meist benutzt man Bleiacetat oder Bleinitrat zur Herstellung von Beizen, dann aber auch zur Erzeugung von Chromgelb, Chromorange u. s. w. entweder allein oder als Buntätzung auf Indigo, Türkischrot, in Verbindung mit Anilinschwarz u. s. w.

Die Zinnverbindungen spielen eine nicht unwichtige Rolle in der Kattundruckerei. Zinnoxydhydrat, aus Zinntetrachlorid durch Fällen mit Soda hergestellt, dient als Zusatz zu Alizarinrotdruckfarben, bzw. wird es, in Oxalsäure gelöst, als Zinnoxalat gebraucht. Von den Stannoverbin-

dungen dienen vor allem Zinnsalz als Ätzmittel; aus ihm stellt man durch Fällen mit Natriumcarbonat Zinnoxydul dar, welches als solches oder in Essigsäure gelöst als Zinnacetat ebenfalls für Ätzzwecke gebraucht wurde. Zinnoxydulnatron findet zum Ätzen von Alizarinrot beschränkte Verwendung.

Geringere Bedeutung besitzen dann die Mangansalze für Manganbister, die Vanadiumsalze, Wolframate und Cerverbindungen, deren Verwendung an passender Stelle zu erwähnen sein wird.

5. Oxydationsmittel. Wichtige Hilfsmittel sind im Kattundruck die sauerstoffabgebenden Substanzen, von denen bereits die Bichromate, inbesondere Kalium- und Natriumbichromat, sowie die Ferro- und Ferricyansalze erwähnt wurden. Wichtig ist dann vor allem das leicht lösliche Natriumchlorat, das vielfach das schwerer lösliche Kaliumchlorat in Druckfarben ersetzt hat und als Oxydationsmittel in Anilinschwarzdruckfarben und in der Chloratätze dient.

Natriumsuperoxyd wird, wie auch Wasserstoffsuperoxyd, in der Drucktechnik direkt nur selten verwendet; Natriumhypochlorit sowie Chlorkalk dienen zum Reinigen des Weiß beim Naß- oder Trockenchloren. Das Ammoniumpersulfat sowie das analoge Kaliumpersulfat können bei der Erzeugung von Dianisidinblau auf Pararot gebraucht werden. Das schön krystallisierende Bariumchlorat wird hauptsächlich zu Umsetzungen gebraucht, um die Chlorate anderer Metalle, des Aluminiums, Chroms u. s. w., herzustellen. Endlich dienen auch Mangansuperoxyd sowie Kalium- bzw. Calciumpermanganat als Oxydationsmittel.

6. Reduktionsmittel. Die Reduktionsmittel verlangen ebenfalls eine Besprechung. Zinnsalz, Zinnoxydulhydrat sowie essigsaures Zinnoxydul wurden bereits bei den Zinnbeizen erwähnt. Das Kaliumsulfit kommt in *konz.* Lösung (45° *Bé*) in den Handel und wird als Ätze auf gewissen Tanninfarben, selten als Reserve unter Pararot verwendet. Die Sulfite und Bisulfite dienten früher allein oder in Verbindung mit Zinkstaub als Reduktionsätze. Diese Verwendungsart ist aber fast überall durch die Einführung der beständigen Hydrosulfite verdrängt worden. Das Natriumhydrosulfit, $Na_2S_2O_4$, kommt wasserfrei in den Handel, ferner in Verbindung mit Formaldehyd als Hydrosulfit NF mit einem Gehalt von etwa 44% $NaHSO_2 \cdot CH_2O + 2\,H_2O$. Das *konz.* Präparat mit etwa 88% Natriumformaldehydsulfoxylat wird als Rongalit C (*I. G.*) geführt. Spezialmarken, wie Hydrosulfit NFW, Rongalit CW u. s. w., enthalten Zinkweiß bzw. Lithopon; Rongalit CL bzw. Rongalit CL extra (*I. G.*) ist Rongalit C mit Leukotrop W und dient zum Indigoätzen. Geringe Bedeutung für den Kattundrucker besitzen Hydrosulfit Z (Zinkhydrosulfit), Hydrosulfit AZ, dann die als Decrolin u. s. w. bekannten Produkte, die vornehmlich als Abziehmittel dienen.

7. Organische Beizen. Zum Befestigen der basischen Farben dient Tannin, welches entweder in fester Form als Pulvertannin oder in flüssiger Form gebraucht wird. Letzteres Präparat ist meistens 50%ig. Die Auswahl des Tannins erfordert große Erfahrung, da nicht alle Tanninsorten für den Kattundruck geeignet sind und das Produkt ziemlich kostspielig ist. Dazu kommt, daß ziemlich erhebliche Mengen Tannin benötigt werden, etwa das 2–4fache des zu fixierenden Farbstoffs. Die Fixierung der basischen Farben auf dem Gewebe erfordert außer der Bildung des unlöslichen Tanninlacks eine nachherige Passage durch ein Antimonsalz, um einen Tripellack zu erzeugen.

Lange Zeit ist hierfür ausschließlich der Brechweinstein gebraucht worden (mit 43% Sb_2O_3), welcher jetzt immer noch Anhänger besitzt. Als Ersatz für ihn haben sich entweder Antimonoxalat (25% Sb_2O_3) oder Antimondoppelsalze: Antimonfluorid-Ammoniumsulfat (mit 47% Sb_2O_3), neuerdings hauptsächlich das Antimonin eingeführt. Dieses ist saurer milchsaurer Antimonoxydkalk mit etwa 15% Sb_2O_3, welcher aber trotz seines geringeren Antimongehaltes dieselben Dienste leistet wie Brechweinstein, da die Bäder besser ausgenutzt werden.

Katanol O (*I. G.*), ein schwefelhaltiges Phenolderivat, dient als Ersatz für Tannin-Brechweinstein und erfordert keine Antimonnachbehandlung. Die Farbtöne und Echtheitseigenschaften sind ebenso gut wie auf Tannin-Brechweinstein, außerdem ist Katanol O unempfindlich gegen Eisen.

Große Wichtigkeit besitzen weiter die Ölbeizen. Die Türkischrotöle (s. auch Textilöle) dienen, wie der Name angibt, in der Türkischrotfärberei, weiter zum Ölen der Gewebe vor dem Dampffarbendruck. Sie werden durch Einwirkung von etwa 25–30% *konz.* Schwefelsäure auf Ricinusöl bei niedriger Temperatur erhalten; das Reaktionsprodukt ist dann alkalilöslich. Statt Ricinusöl können auch Olein sowie

Cocosfett Verwendung finden; die mit letzterem Produkt erhaltenen Ölbeizen gilben beim Dämpfprozeß die Ware weniger als die Derivate der Ricinusölsäure.

Durch alkalische Verseifung des Ricinusöls und nachheriges Ansäuern stellt man die Ricinusölsäure dar, welche in Form ihrer Alkalisalze als Paraseife PN, Paranaphtholin, Spezialöl u. s. w. in der p-Nitranilinroterzeugung eine wichtige Rolle spielt. Statt des obenerwähnten Ölens der Gewebe vor dem Drucken kann man die Ölbeize auch direkt in die Druckfarbe hineingeben; für diesen Zweck hat sich vor allem das Lizarol D *konz.* (*I. G.*) bewährt, ein Einwirkungsprodukt von Formaldehyd auf Ricinusölsäure; Konkurrenzprodukte, die auch Ricinuspräparate sind, kommen unter den Namen Purpurol, Rhodenol, Ölol, Rotöl u. s. w. in den Handel.

8. Farbstoffe. Die in der Druckerei verwendeten Farbstoffe sind im allgemeinen dieselben, welche in der Färberei Verwendung finden. Es werden daher künstliche oder Teerfarbstoffe, Naturfarbstoffe und Mineralfarben gebraucht.

Immerhin bedingt die eigentümliche Ausführungsart der Druckerei einige Unterschiede, die hier kurz erwähnt werden müssen. Im allgemeinen wird es für die Druckerei notwendig sein, leicht lösliche Farbstoffe zu benutzen, da bei schwer löslichen eine Krystallisation in der Druckfarbe erfolgt, was einerseits zu Schwierigkeiten im Druck, andererseits zu ungleichmäßigen Färbungen Anlaß geben kann. Es gibt also eine Reihe von Farbstoffen, die zwar in der Färberei dienen können, für die Druckerei aber weniger geeignet sind. Bei unlöslichen Farbstoffen ist eine möglichst feine Verteilung unerläßlich; dies ist unbedingt nötig bei den verschiedenen Alizarinfarbstoffen: Alizarinrot, -gelb, -braun, -granat u. s. w., die als Teigware in den Handel kommen und für Druckzwecke in den Farbenfabriken besonders hergerichtet werden (vielfach als D-Marken bezeichnet). Ein gleichmäßiges Alizarinrosa kann nur mit entsprechendem, fein verteiltem Alizarin erzeugt werden.

Eine sehr feine Verteilung der Farbstoffe ist ferner auch bei Mineralfarben erwünscht, die wasserunlöslich sind und vielfach im Teigzustande in den Handel kommen. Bei Pulverfarben ist ein sorgfältiges Anteigen mit Wasser und längeres Mahlen auf dem Kollergang oder der Kugelmühle ratsam.

Bei Schwefelfarben ist es nötig, die Farbstoffe von dem überschüssigen Schwefelnatrium zu befreien, weil sonst eine Schwärzung und ein Angriff der kupfernen Druckwalzen erfolgt. Auch hier wie in anderen Farbstoffklassen werden die zum Drucken speziell hergestellten bzw. zugerichteten Farbstoffe mit der D-Marke versehen.

Farbstoffe, die beim Waschen ausbluten, also das vorhandene Weiß anfärben, sind für Druckzwecke aus leicht ersichtlichen Gründen wenig geeignet; dies ist der Grund, weshalb die direktziehenden Farben im direkten Druck wenig Verwendung finden.

Bei den eben erwähnten Beispielen handelt es sich um Farbstoffe, die in Druckfarben Verwendung finden. Wenn die Farbstoffe dagegen für die Zwecke der Färberei in Verbindung mit der Druckerei gebraucht werden sollen, so sind dann wieder andere Bedingungen zu erfüllen. Beim Färben von geätzter Ware auf Beizengrund wird man den Farbstoffen den Vorzug geben, welche die weißen Stellen möglichst unangefärbt lassen, damit die Reinigungsoperationen nicht zu umständlich werden und ein möglichst reines Weiß erhalten wird. Handelt es sich dagegen um das Ausätzen einer bereits glatt gefärbten Ware, so darf man selbstverständlich nur ätzbare Farbstoffe verwenden. Unter denjenigen, die infolge ihrer chemischen Konstitution in Betracht kommen, muß dann noch eine engere Wahl getroffen werden, damit auch hier ein ganz sauberer Ätzeffekt entsteht, was nur durch die praktische Probe ermittelt werden kann. Es gilt dann das Gesagte nicht nur für einheitliche Töne, sondern selbstredend auch für Mischtöne, wobei man an die Farbstoffe der Mischung entsprechende Anforderungen stellen muß.

Man ersieht daraus, daß die Kenntnis der Eigenschaften der Farbstoffe und ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel, Reduktionsmittel u. s. w. für den Drucker unbedingt nötig ist. Es ergibt sich daraus auch, daß die Anzahl der in der Druckerei brauchbaren Farben gegenüber den in der Färberei angewendeten erheblich beschränkt ist.

III. Herstellung der Druckfarben.

Die Herstellung der Farben für Druckzwecke erfolgt in einem besonderen Raum der Fabrik, welcher allgemein als Farbküche bezeichnet wird und von dessen Leitung der Erfolg in der Druckerei in weitgehendem Maße abhängig ist.

Der mechanische Teil der Farbküche ist verhältnismäßig einfach. Meist erfolgt die Herstellung der Farben in kupfernen Kochkesseln, die einen Doppelmantel aus Gußeisen haben, mit dem sie durch flanschenartige Winkelringe und Schrauben dicht verbunden sind. Der Mantel dient zum Er-

hitzen und zum Abkühlen. Zu diesem Zweck trägt er hohle Zapfen, um die er kippbar angeordnet ist und durch die nach Belieben entweder Dampf oder kaltes Wasser in den hohlen Raum zwischen Mantel und Kupferkessel zugelassen werden kann. Der Ausfluß des Dampfes bzw. des Wassers erfolgt am untersten Teile des Mantels; außerdem ist ein Dampf- und Wasserhahn und bei größeren Kesseln ein Sicherheitsventil, ev. auch ein Manometer vorhanden bzw. sind diese auf der Hauptleitung angebracht. Die Kessel fassen je nach dem Zweck 1 – 2 *l* bis 500 *l* und mehr; die kleineren Kessel werden mittels Handhebels gekippt; bei den großen erfolgt das Umkippen durch Schneckenrad, Schnecke und Handrad. Wichtig ist außerdem eine gute Rührvorrichtung, die bei großen Kesseln mechanisch betätigt wird. Eine gebräuchliche Rührvorrichtung besteht aus einem einzigen Rührer, der zentrisch angeordnet ist und entweder gabelförmige Form aufweist oder aus einer durchlöcherten Platte besteht, die den Kesselquerschnitt nahezu ausfüllt. Eine sehr intensive Rührung wird mittels des Planetenrührers erzielt. Dieser besteht aus 2 Rührern, die sich einerseits um ihre eigene Achse, andererseits aber auch um die gemeinsame Mittelachse bewegen.

Außer den eben beschriebenen Kochkesseln findet man dann in der Farbküche meist noch Druckkessel von etwa 400 *l* Inhalt mit Rührwerk, die zum Verkochen von Tragant, Gummi u. s. w. dienen. Außerdem gehören zum Bestand eine Reihe von Holzkübeln und Holzstanden in verschiedenen Größen, ferner Tongefäße von 1 – 25 *l* Inhalt sowie geeignete Holzrührer und sog. Holzschindeln. Vervollständigt wird dann die mechanische Einrichtung durch die Siebvorrichtungen, von denen weiter unten noch die Rede sein wird.

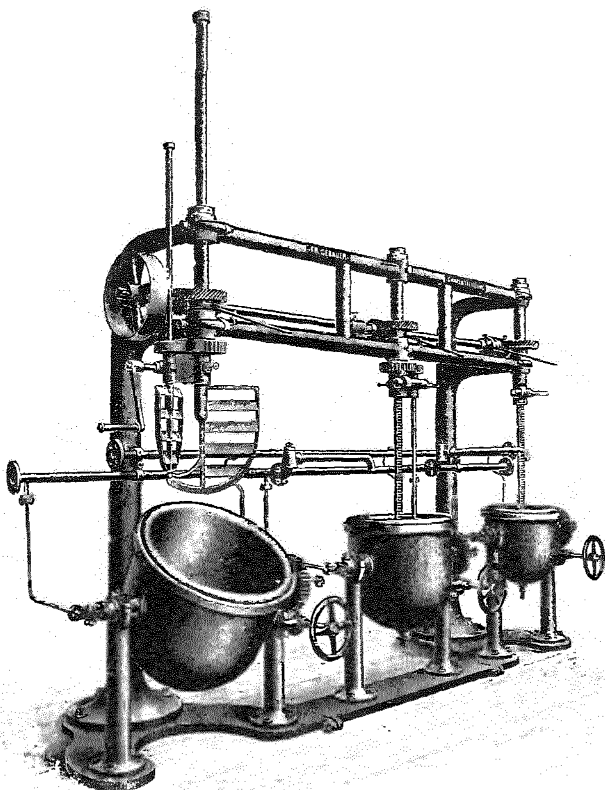


Abb. 242. Farbkochkesselbatterie von FR. GEBAUER, Berlin.

Die Herstellung der Verdickungen wurde schon vorhin besprochen. Meistens werden die üblichen Verdickungen: Stärke-Tragant, Gummiwasser u. s. w. in größeren Mengen vorrätig gehalten, so daß sie direkt zum Ansatz der Farben gebraucht werden können. Aus der Verdickung kann man dann die gewünschten Farben durch passende Zusätze entweder kalt oder durch Zusammenkochen herstellen. In anderen Fällen ist es dagegen üblich, die Farbe aus ihren Bestandteilen, Stärke, Farbstoffen und Beizen, direkt zu kochen; es hängt dies wesentlich von der Art der Farbe ab, und es lassen sich daher allgemeingültige Angaben nicht machen.

Wie auch die Zusammensetzung der Farbe sei, als Regel gelte, daß die in der Druckfarbe gelösten Körper ohne Einwirkung aufeinander seien; es soll die chemische Umsetzung erst auf dem Stoffe beginnen, wenn durch das Trocknen die Konzentration erhöht wird, bzw. später durch die erhöhte Temperatur beim Dämpfen. Es läßt sich dieses Ziel zwar nicht immer erreichen, so daß mitunter die Umsetzung bereits in der Druckfarbe erfolgt; solche Farben sind dann nicht haltbar, bzw. sie gehen in ihrer Wirkung beim Stehen zurück. Sowohl aus ökonomischen Gründen wie aus Gründen der Sicherheit und der Regelmäßigkeit des Betriebes wird man solche Farben möglichst vermeiden.

Eine weitere wichtige Bedingung, die erfüllt werden soll, ist, daß die in der Farbe enthaltenen Bestandteile vollkommen gelöst seien, wenigstens sich in der feinsten Verteilung befinden. Von der allergrößten Wichtigkeit ist dieses Erfordernis bei der Verwendung der Walzendruckmaschine, da ev. grobkrystallinische Körper u. s. w. zu schweren Beschädigungen der Rakel oder der Druckwalze führen können, welche zu schadhafter Ware Veranlassung geben. Unlösliche Farbstoffe müssen daher in Teigform Verwendung finden; unlösliche Zusätze, Zinkstaub, Pfeifenton u. dgl. m., müssen ebenfalls eine möglichst feine Verteilung aufweisen. Bei den löslichen Salzen vermeide man es, die Löslichkeitsgrenze zu überschreiten, oder wende z. B. an Stelle der schwerer löslichen Kaliumsalze die leichter löslichen Natriumsalze an, Natriumchlorat z. B. statt Kaliumchlorat u. s. w. In dieser Hinsicht wäre zu bemerken, daß man bezüglich der Löslichkeit die Verdickung als mit Wasser gleichwertig erachten kann; die flüssige Verdickung zeigt also dasselbe Lösungsvermögen wie das gleiche Volumen

Wasser; und das vorhandene Kolloid beeinträchtigt in keiner Weise die Auflösung der krystallisierten Salze. Es kann aber der Fall eintreten, daß durch Doppelumsetzungen in der Farbe schwerer lösliche Salze entstehen. Dies ist z. B. der Fall bei der Chloratätze, wenn Kaliumchlorat und Weinsäure zugegen sind; es bildet sich dann schwer lösliches Bitartrat, welches auskrystallisiert. Zur Abhilfe dieses Übelstandes verwende man entweder Natriumchlorat an Stelle des Kaliumsalzes oder Citronensäure an Stelle von Weinsäure.

Auch bei gut gelösten Farben kann der Angriff der Stahlrakel durch die Bestandteile der Farbe selbst erfolgen; dies ist z. B. der Fall bei der Chloratätze, weiter bei sauren Farben, insbesondere auch durch bisulfithaltige Farben. Lösliche Kupfersalze dürfen ebenfalls nicht Verwendung finden; daher wird unlösliches Schwefelkupfer im Anilinschwarzdruck benutzt. Es wird dann ohne weiteres einleuchten, daß man im allgemeinen nur gleichartige Farben vermischen kann; eine Vermischung von sauren mit basischen Farben in einer Druckfarbe wird daher in den meisten Fällen, da Fällung eintritt, nicht zweckmäßig sein.

Was die Zusammensetzung der Farben selbst anbelangt, so wird sie in den späteren Kapiteln ausführlich erörtert werden. Hier sei nur so viel zum Verständnis bemerkt, daß die Druckfarbe nicht nur den zur örtlichen Färbung nötigen Farbstoff, sondern auch die zur Fixierung nötigen Beizen enthalten muß. Wollen wir z. B. einen Beizenfarbstoff aufdrucken, so wird die Druckfarbe die nicht zu entbehrende Verdickung, den Farbstoff, die Beize sowie Essigsäure enthalten, welche die vorzeitige Verbindung des Farbstoffs mit der Beize in der Farbe selbst verhindern soll. Die üblichen Mengen der verschiedenen Bestandteile sind durch Versuche ermittelt worden, und ihre Angabe erfolgt zweckmäßig pro 1 *kg* Druckfarbe, so daß das entsprechende Druckrezept mit 20% Farbstoff in vereinfachter Form lauten würde.

Farbstoff in Teig 200 *g*, Essigsäure (6⁰ *Bé*) 50 *g*, Flüssige Verdickung 675 *g*, Beize 75 *g*.

Die Farbstoffmenge richtet sich selbstredend nach der Tiefe der Färbung, die man zu erreichen wünscht, und dementsprechend ist die Beizenmenge abzuändern, so daß das richtige Verhältnis zwischen Beize und Farbstoff vorhanden ist. Im allgemeinen läßt sich dieses wohl nur durch Versuche feststellen, indem man durch systematisches Ausprobieren das günstigste Verhältnis ermittelt. In obiger Druckfarbe verhindert, wie bemerkt, die Essigsäure eine vorzeitige Lackbildung in der Farbe, da der bereits in der Farbe vorhandene Farblack sich auf der Faser nicht befestigt, sondern beim Abwaschen abfällt. Aus demselben Grunde wird im allgemeinen beim Herstellen einer solchen Beizenfarbe zweckmäßig der Zusatz der Beize nur zur völlig erkalteten Farbe zu machen sein; nur in seltenen Fällen dürfte es empfehlenswert sein, die Beize in die noch heiße Farbe einzurühren. Nur der Lack, der auf der Faser selbst erzeugt wurde, haftet an ihr und ist waschecht. Der Vorgang gestaltet sich nun so, daß bei dem auf das Drucken folgenden Trocknen die Essigsäure entweicht, wodurch bereits Farbstoff und Beize in Wechselwirkung treten. Die vollständige Entwicklung des Farblacks erfolgt aber erst bei erhöhter Temperatur, beim Dämpfen. Hierbei findet ein dem Färbeprozeß analoger Vorgang statt, bei dem der Farbstoff mit der Beize eine innige Verbindung eingeht und sich der unlösliche, waschechte Farblack bildet. Je nach der Natur des Farbstoffs wird man Tonerde-, Chrom- oder Eisenbeize gebrauchen; es wird dann der Farbton geändert, aber der geschilderte Vorgang bleibt genau der gleiche.

Handelt es sich dagegen um einen basischen Farbstoff, so wird die Fixierung mittels Tannins zu erfolgen haben, und eine Druckfarbe wird sich dann z. B. nach folgendem Schema zusammensetzen:

Farbstoff in Pulver 25 *g*, Essigsäure (6⁰ *Bé*) 100 *g*, Wasser 100 *g*, Flüssige Verdickung 675 *g*, Tannin 50 *g*, Wasser 50 *g*.

Auch diese Formel soll bloß zur Zurechtfindung dienen, da sich sowohl die Farbstoffmenge wie insbesondere das Verhältnis zwischen Farbstoff und Tannin, je nach der Tiefe des Tones, in gewissen Grenzen ändern kann.

Was speziell die Herstellung einer solchen Tanninfarbe anbelangt, so wird sie in der Weise erfolgen, daß der Farbstoff zunächst mit der angegebenen Essigsäure und Wassermenge durch Erhitzen in Lösung gebracht wird; es wird darauf die Verdickung angerührt und dann nach erfolgtem Abkühlen die essigsaure Tanninlösung unter kräftigem Umrühren zugesetzt. Es erfolgt also auch hier die Herstellung der Druckfarbe in ähnlicher Weise wie bei den Druckfarben mit Metallbeizen. Ob man nun bei Herstellung der Farben von fertig gekochter Verdickung ausgeht, was in den vorliegenden Beispielen angenommen wurde, oder ob man die Verdickung gleich mitkocht, d. h. von der trockenen Verdickung ausgeht, wird wieder von verschiedenen Umständen abhängig sein. Letzteres Verfahren bedingt nur einmaliges Kochen, während sonst ev. 2maliges Kochen nötig sein kann. Bei großen Farbpartien kann vielfach das erste Verfahren empfehlenswert sein; doch ist zu bemerken, daß Verdickungen, wie Tragant, Gummiwasser u. s. w., nur in bereits hergerichtetem Zustande gebraucht werden können, während bei Stärke und Stärkepräparaten die Herstellung der Farbe und das Verdicken in einer Operation bewerkstelligt werden können.

Man hat es weiter in der Hand, mit der einen Farbe durch passende Abschwächung hellere Töne zu erzeugen, indem man sie mit einer bekannten Menge Verdickung versetzt. Diese Operation nennt man Verstechen oder Coupieren. Versetzt man die oben angegebene Beizendruckfarbe mit demselben Gewicht Verdickung, so ist sie im Verhältnis 1 : 1 verstochen; sie enthält dann pro

1 *kg* nur noch 100 *g* Farbstoff. Mit der 3fachen Gewichtsmenge Verdickung (also 1 : 3) sinkt der Farbstoffgehalt auf 50 *g*, mit der 9fachen auf 2 *g* u. s. w., und die erhaltenen Farben ergeben dann entsprechend abgeschwächte Töne. Es ist hierbei jedoch zu beachten, daß das Coupieren mit reiner Verdickung allein nicht immer statthaft ist. Im vorliegenden Falle muß die Verdickung ebenfalls essigsäurehaltig sein, da sonst durch das Coupieren eine Verminderung der Essigsäuremenge, also vorzeitige Lackbildung, stattfände. Bei Tanninfarben muß dann die Verdickung zum Abstechen außer der Essigsäure erfahrungsgemäß noch eine gewisse Tanninmenge enthalten u. s. f.

Eine wichtige Frage für den praktischen Koloristen ist dann weiter die richtige Auswahl der Verdickung, da ein gleichmäßiger Druck nicht nur von der richtigen Zubereitung der Farbe, sondern auch in weitgehendem Maße von der Verdickung abhängig ist. Um die Auswahl in passender Weise zu treffen, bedarf es einer längeren Erfahrung.

Die Natur der Verdickung ist abhängig von der Art des Farbstoffs, von der tieferen oder leichteren Gravüre, von der zu bedruckenden Stoffart, ob diese dick oder dünn ist, ob Köper- oder Leinwandbindung vorliegt, ob der Stoff gerauht oder ungerauht ist u. s. w. Weiter ist zu berücksichtigen, ob die Farbe bloß einseitig aufgetragen werden soll oder gar auch die Rückseite anzufärben ist, wie dies bei 2seitig gerauhten Artikeln verlangt wird. Endlich wird man sich auch darnach zu richten haben, ob der Stoff nach der Entwicklung der Farbe gewaschen wird oder ob er direkt zur Appretur gelangt. Es ist natürlich hier nicht möglich, für diese verschiedenen Fälle ausführliche Angaben zu machen; als Regel befolge man, daß für tiefe Gravüren dünne, zügige Farben zu gebrauchen sind, während für leichtere Gravüren sich dickere Druckfarben, z. B. aus Stärke, als geeigneter erwiesen haben. Die Auswahl der Verdickung richtet sich übrigens auch nach der zu erzielenden Farbe. Für dunkle Töne wird man Stärke, Stärke-Tragant allein oder in Mischung mit gebrannten Stärken benutzen, während für helle Töne, Rosa, Hellblau u. s. w., eher Gummiverdickungen bzw. Dextrine in Betracht kommen. Je reiner die Töne sein sollen, umso hellere Verdickungen müssen auch gewählt werden, da dunkle Verbindungen (z. B. gebrannte Stärken) die Reinheit beeinträchtigen können.

Weiter ist zu berücksichtigen, ob die zu druckenden Farben stark sauer, neutral oder alkalisch sind, da auch hier die Verdickungsmittel sich sehr verschieden verhalten. Verschiedene Angaben hierüber wurden schon oben bei den Verdickungsmitteln gemacht; es mögen noch folgende ergänzenden Erfahrungen mitgeteilt werden.

Für basische Farben in dunklen Tönen dient vielfach saure Stärkeverdickung; für helle Töne nimmt man dagegen zweckmäßig Gummiwasser. Für mittlere Töne und Bodenfarben, die mit saurer Stärke nicht genügend egalisieren, verwendet man saure Stärke-Tragant-Verdickung; für Eisfarben zweckmäßig Mehlverdickung. Ölhaltige, saure Stärke-Tragant-Verdickungen dienen für Alizarindampfrot und für Chromfarben, wofür auch in gewissen Fällen Stärke-British-Gum-Verdickungen geeignet sind. Für Ätzzwecke wird vielfach Gummiwasser gebraucht, dann wohl auch Weizenstärke in Mischung mit Gummiwasser und Kaolin. Ferner darf nicht unerwähnt bleiben, daß die Faserart von weitgehendem Einfluß ist, da im Wolldruck wieder andere Verdickungen gebräuchlich sind als im eigentlichen Kattundruck.

Wie aus diesen allgemeinen Angaben erhellt, sind bei der Zusammensetzung einer Druckfarbe eine Reihe von Momenten maßgebend die zur Erzielung eines befriedigenden Resultats wohl zu beachten sind. Welche Übelstände eine unrichtig zusammengesetzte Farbe veranlassen kann, wurde schon mehrfach hervorgehoben: Zerkratzen der Rakel oder der Druckwalze u. s. w., unegale Färbung bei Böden, Angriff der Ware bei Ätzfarben u. s. w. Es sei dann noch des lästigen Einhockens der Farbe gedacht, das besonders bei unlöslichen Farben eintritt und darin besteht, daß sich diese in die Gravüre einsetzen und gewissermaßen festkitten, wodurch die Farbabgabe wesentlich vermindert werden kann. Man hilft diesem Übelstande ab durch Verwendung von Farbbürsten, dann auch durch sorgfältige Zerkleinerung der unlöslichen Teile auf Kollergängen u. s. w.

Nachdem die Farben unter Berücksichtigung der oben entwickelten Punkte hergestellt worden sind, müssen sie noch druckfertig gemacht werden, indem noch vorhandene Klumpen oder sonstige Unreinigkeiten entfernt werden. Dies geschieht durch die Operation des Siebens, die entweder von Hand oder auf geeigneten Maschinen erfolgt. Die Druckfarbe wird entsprechend ihrer Dicke durch Metall- oder Seidensiebe von größerer oder geringerer Maschenweite mittels eines Pinsels hindurchgetrieben. Sie kann bei sehr flüssigen Farben (Gummifarben) auch durch Hindurchquetschen durch einen Kalikobeutel erfolgen, der in einem Gestell hängt und mittels zweier Stäbe oder Zylinder ausgepreßt wird.

Bei großen Lieferungen benutzt man zweckmäßig eine Siebmaschine, von der es verschiedene Konstruktionen gibt. Öfters gebraucht wird die MATTERsche Farbensiebmaschine, die aber nur für größere Farbpartien, Verdickungen u. s. w. vorteilhaft ist. In dieser Maschine oder in ähnlich gebauten Apparaten wird die Farbe mittels eines Pinsels, der in geeigneter Weise betätigt wird, durch ein Metallsieb hindurchgetrieben, welches eine dem Pinsel entgegengesetzte Bewegungsrichtung aufweist. Die Arbeitsweise entspricht also ganz derjenigen, die beim Handsieben üblich ist.

Auf einem wesentlich verschiedenen Prinzip beruhen die Vakuumsiebapparate, in denen die Farbe mittels Vakuums durch eine Siebvorrichtung durchgesaugt wird; so sei z. B. die Vorrichtung von KÖRTING erwähnt. Doch muß bemerkt werden, daß diese Siebart bedeutend weniger

eingeführt ist als die vorher erwähnte, und fast überall ist das Sieben von Hand noch immer das wichtigste, weil für die zahlreichen, im Kattundruck gebräuchlichen Farben kein einfacheres praktisches Verfahren zu finden ist.

Für die Herstellung und Herrichtung dieser Druckfarben, die in der Farbküche erzeugt werden, sind natürlich besonders geschulte und zuverlässige Arbeiter notwendig; es wird dann das Sieben von billigeren Hilfskräften besorgt.

Die Farben müssen zur Vermeidung von Irrtümern genau bezeichnet werden; die Farbbehälter tragen dann nicht nur die Bezeichnung der Farbe, aus der für den Kundigen die Zusammensetzung zu ersehen ist, sondern auch die Konzentration bzw. die Coupierung. Mit der genauen Bezeichnung versehen, gelangen sie dann zum Rouleau, wo übrigens meist durch einen Druckversuch im kleinen mit nachfolgendem Dämpfen zunächst ein Kontrolldruck vorgenommen wird. Durch Vergleich mit der Vorlage kann dann ermittelt werden, ob die Farbe richtig zusammengesetzt ist; andernfalls muß eine entsprechende Abänderung erfolgen.

Baumwolldruckerei.

Die Baumwolldruckerei ist nicht nur in ihrer Bedeutung, sondern auch dem Umfange nach der wichtigste Zweig der Zeugdruckerei, welche die verschiedenartigsten Ausführungsmöglichkeiten aufweist und daher vom chemischen Standpunkt aus hervorragend entwickelt ist. Entsprechend ihrer großen Entwicklung soll sie hier an erster Stelle in ausführlicher Weise besprochen werden.

Allgemeines über Baumwolldruckerei. Zur Erzielung reiner Drucke ist eine vollkommene Reinigung der Gewebe vor dem Bedrucken unbedingt geboten. Diese erfolgt in chemischer Hinsicht durch die Operationen der Bleiche, in mechanischer Hinsicht durch das Sengen und das Scheren, die bezwecken, eine vollkommen glatte Oberfläche zu schaffen.

Die Bleicherei selbst ist bereits an anderer Stelle besprochen worden. Es sei daher hier nur so viel bemerkt, daß zu Druckzwecken in der Regel nur die weitestgehende Bleiche genügen kann, welche nicht nur ein gutes Weiß liefert, sondern vor allem sämtliche Inkrusten, ob natürliche oder künstliche, sowie die Verunreinigungen vollkommen entfernt. Doch darf trotz der gründlichen Bleiche die Faser in keiner Weise chemisch verändert werden, und vor allem ist die Bildung von veränderten Cellulosen: Hydro- und Oxycellulosen zu vermeiden, da bei Gegenwart dieser unvermeidliche Fabrikationsfehler auftreten, sei es, daß die veränderten Stellen sich ungleich anfärben, also wolkige, unegale Töne liefern, sei es, daß sie beim Dämpfen gelb werden oder andere unerwünschte Veränderungen eintreten. Um diesen Zweck zu erreichen, können verschiedene Bleichsysteme gebraucht werden. In neueren Einrichtungen dürfte im allgemeinen die Kalkbleiche verlassen worden sein, und es wird vielfach nach dem vereinfachten Ätznatronverfahren in den Apparaten nach MATHER-PLATT, GEBAUER, THIES-HERZIG u. s. w. (s. Baumwolle, Bd. II, 135) gearbeitet. Die Kochdauer wird bis zu einem gewissen Punkte von der Stoffqualität abhängen; bei sorgfältiger Ausführung liefern die genannten Systeme sowohl qualitativ als quantitativ ein befriedigendes Ergebnis und brauchbare Ware. Nur in vereinzelten Fällen werden sich die vereinfachten Breitbleichsysteme nach ENDLER-WELTER, TAGLIANI-RIGAMONTI und ähnlichen Ausführungen empfehlen, hauptsächlich nur dann, wenn es sich um dunkle, bödige Ware mit wenig Weiß handelt, wie Ätzartikel auf Küpenblau, Naphthylamingranat, Pararot u. dgl. m. Sobald weißbödige Ware dagegen verlangt wird, ist zu den obenerwähnten Vollbleichsystemen zu greifen. Vielfach ist ein Mercerisieren der später zu bedruckenden Ware üblich, insbesondere bei Stoffen mit Atlasbindung, Kettensatins u. s. w. Die Mercerisierung erfolgt vor dem Bleichen mit der Rohware, die in breitem Zustande durch die mit der Netzflüssigkeit versetzte Natronlauge hindurchgeht (ev. unter Zusatz von Elvetol [*Sandoz*] als Netzmittel) und auf entsprechenden Spannrahmen nach GRUSCHWITZ, HAUBOLD u. s. w. gespannt wird. Die abfallende Natronlauge kann dann zur Beuchung gebraucht werden. Rauhware wird meistens in entschlichtetem Zustande vor der Bleiche auf geeigneten Maschinen gerauht (FRANZ MÜLLER, MONTFORTS u. s w. in München-Gladbach) und durch die nötigen Passagen gegeben, bis der gewünschte Rauheffekt erreicht ist.

Der Druck erfolgt direkt auf der weißen, mechanisch durch Scheren, Bürsten gereinigten Ware, oder es kann diese vor dem Drucken in entsprechender Weise vorbereitet werden. Für gewisse Farben (z. B. Alizarinrot und -rosa) wird vorher geölt; für Naphtholazofarben ist eine Präparation mit β-Naphthol nötig; beim Anilinschwarzreserveartikel wird vorher in PRUD'HOMME-Schwarz geklotzt u. s. w. Diese verschiedenen Präparationen oder Vorbeizen werden meistens auf der Hotflue durchgeführt; auf dieser wird das Gewebe in breitem Zustande geklotzt und dann getrocknet. Die aus der Hotflue kommende Ware muß dann wieder nach dem Verkühlen wie weiße Ware aufgerollt werden. Bei Ätzartikeln wird auch bunte Ware bedruckt, die entweder vorher durch die Färberei gegangen ist oder bereits eine Druckoperation bestanden hat; diese Ware wird zum Drucken ebenfalls durch Scheren, Klopfen und Aufrollen vorbereitet.

Das in der Druckmaschine bedruckte und in der Hitzkammer getrocknete Gewebe kommt nun zur Entwicklung und Fixierung der Farben meistens zum Dämpfen. Es gibt verschiedene Artikel, die nicht gedämpft werden; zu diesen gehören z. B. Ätzfarben auf Küpenblau, auf Türkischrot (in der Chlorkalkküpe), Indigosalz und Indigosole, Azofarben u. dgl. m.; der größere Teil der Farben sind Dampffarben, die zur Entwicklung einer längeren oder kürzeren Dämpfdauer benötigen. Auch die früher vielfach übliche Entwicklung durch Verhängen (Anilinschwarz, Beizen u. s. w.) ist in modernen Betrieben durch den Schnelldämpfeprozeß ersetzt worden. Durch kurzes Dämpfen (2—5′) im Schnelldämpfer (Mather-Platt) entwickelt man Anilinschwarz, Oxydations- und Reduktionsätzen u. s. w., kurz alle Farben, die in kurzer Zeit ihre Wirkung ausüben. Die eigentlichen Dampffarben dämpft man meistens 1^h, sei es in den großen Continuedämpfern, sei es auch in Säcken in der Dämpfkufe. Die Art der Ausführung richtet sich nach der Größe des Betriebes und der Art der auszuführenden Ware.

Ist die Farbe durch das Dämpfen entwickelt worden, so bezwecken die nachfolgenden Operationen die Fertigstellung der Ware. Insbesondere wird es der Zweck der Waschoperationen sein, die Verdickung herauszulösen, dann den überschüssigen Farblack zu entfernen und die Färbung durch entsprechende Läuterungs- bzw. Avivieroperationen zur größten Schönheit, Reinheit und Echtheit zu bringen. Natürlich richten sich die fertigstellenden Operationen nach den aufgedruckten Farben.

Bei großen Posten Ware empfiehlt sich der Gebrauch der Continuewaschmaschine, die entweder im Strang arbeitet (z. B. für Hemdenartikel) oder im breiten Zustande, wie für die gewöhnliche Kattundruckware. In der ersten Kufe der Breitwaschmaschine befindet sich je nach Bedarf entweder ein Antimonbad oder ein Kreidebad, dann folgen die Waschvorrichtungen und endlich die Seifenbäder, an die sich nochmals eine Spülvorrichtung anschließt. Die Ware läuft dann sofort auf die Trockentrommel und wird von dieser trocken abgeliefert. Auch bei den Waschmaschinen wird man eine Sortierung in der Weise vornehmen, daß man zunächst die empfindlichste Ware mit viel Weiß durchläßt und nach und nach schwerere Muster nachfolgen läßt. Die Temperatur der Seifenbäder richtet sich selbstredend nach der zu behandelnden Ware; deshalb können hier allgemeine Angaben nicht gemacht werden. Weiter ist zu beachten, daß eine kurze Seifenpassage bei höherer Temperatur eine ebenso kräftige Wirkung ausüben kann wie ein bei niedriger Temperatur ausgeführtes längeres Seifen.

Gewisse Ätzartikel werden dagegen nach dem Dämpfen bloß gewaschen, um die Verdickung herauszulösen, z. B. bunte Chloratätzen auf hellfarbigen Böden, bei denen es empfehlenswert ist, die Ware breit zu waschen und sofort abzutrocknen, um ein Abflecken der bunten Ätzfarben zu verhindern. Chloratätze für Weiß auf Indigo muß dagegen eine warme Natronlaugepassage erhalten, um die gebildeten Oxydationsprodukte des Indigos zu entfernen; dieselbe Operation ist auch bei der Reduktionsätze mit Rongalit CL nötig.

Die verschiedenen Nachbehandlungsmethoden sollen jeweils bei den verschiedenen Artikeln Berücksichtigung finden. Endlich sei bemerkt, daß gewisse Farben bzw. Artikel nach dem Dämpfen direkt zur Appretur gehen; dies ist z. B. der Fall bei den Futterstoffen, bei Pflatschware, bei Aufdruck von Zinkweiß u. dgl. m.

Durch die verschiedenen Operationen des Waschens und Seifens ist es meist unvermeidlich, daß das Weiß mehr oder weniger getrübt wird, weil während der Läuterungsoperationen der überschüssige Farblack abfällt und einfärbt. Um das Weiß möglichst rein zu erhalten, ist es bei Druckware allgemein üblich, die Ware zu chloren.

Bevor die Ware zur Fertigstellung geht, wird sie vielfach über Schaustangen gezogen, um vorhandene Fehler u. s. w. zu erkennen. Einzelne derselben lassen sich von Hand entfernen; dann geht die Ware zur Appretur.

Die Appretur bzw. das Fertigstellen der Ware bezweckt, ihr ein marktfähiges Aussehen zu geben und ihren Handelswert zu erhöhen. Die notwendigen Operationen wurden bereits unter Appretur (Bd. I, 552) besprochen. Hervorgehoben sei besonders der vielfach verwendete Silk-finish, welcher der fertiggestellten Ware Hochglanz erteilen soll. Im übrigen richtet sich die Art der Ausrüstung nach der Stoffart, dem Muster, der Verkaufsgegend u. s. w., so daß hier allgemeine Angaben kaum gemacht werden können. Bei Weißware ist ein Bläuen mit Ultramarin allgemein üblich, um den noch vorhandenen, schwach gelben Ton des Weiß zu neutralisieren bzw. das Weiß angenehmer zu machen.

Mit der Appretur kann man auch das Anfärben in hellen Tönen, Erzeugung von hellem Chamois z. B. mit Eisenoxyd oder ähnliche einfache Operationen verbinden. Doch dürfte es meistens zweckmäßiger sein, die Ware vollkommen nach Musterung an die Appretur abzuliefern, als hier noch Verbesserungen bzw. Farbänderungen vorzunehmen.

Im folgenden sollen nun die wichtigsten Druckverfahren einer eingehenden Besprechung unterzogen werden, wobei wir die folgende Einteilung wählen:

A. Direkter Druck.

I. Basische Farben.
II. Beizenfarben.
III. Direkte Farbstoffe.
IV. Küpenfarben und Schwefelfarben.
V. Oxydationsfarben.
VI. Eisfarben.
VII. Kondensationsfarben.
VIII. Plastische Farben.
IX. Mineralfarben.

B. Kombinierte Druck- und Färbeverfahren.

I. Beizenaufdruck mit nachfolgender Färberei.
II. Ätz- und Reserveverfahren:
1. Basische Farben.
2. Beizenfarben.
3. Direkte Farbstoffe.
4. Küpenfarben und Schwefelfarben.
5. Oxydationsfarben.
6. Naphtholazofarben.
7. Kondensationsfarben, Albumin-, Mineralfarben.

Die vorstehende Zusammenstellung umfaßt die wichtigsten Artikel des Kattundrucks; doch sind bei jeder Rubrik noch entsprechende Unterabteilungen einzufügen, wie sich aus dem folgenden ergeben wird. Bemerkt sei dann, daß bei Besprechung der verschiedenen Verfahren hauptsächlich die leitenden chemischen Reaktionen in den Vordergrund treten sollen. Zu ihrer Stütze soll so weit wie angängig die nötige Rezeptur angegeben werden; doch muß hier gesagt werden, daß die Rezepte keinesfalls als unabänderlich aufzufassen sind.

Wohl in keiner Industrie verlangt man eine solche Anpassungsfähigkeit wie in der Druckereiindustrie. Es darf niemals übersehen werden, daß eine gegebene Vorschrift, die in einer Fabrik gute Resultate ergibt, nicht ohne weiteres auf andere Verhältnisse übertragbar ist, wo veränderte Arbeitsbedingungen vorhanden sind. Eine bestimmte Vorschrift muß als das beste Resultat zahlreicher Versuche betrachtet werden, welche unter ganz bestimmten Bedingungen durchgeführt wurden und nur unter diesen Verhältnissen den erhaltenen Befund ergeben. Unter veränderten Bedingungen können die Ergebnisse daher wesentlich abweichen. Insbesondere sei dann auch betont, daß bei Ätzen die Stärke der Ätze nicht nur von der Stärke des Musters, sondern auch von der Tiefe der zu ätzenden Farbe abhängig ist; es muß also ein richtiges Abstimmen stattfinden, so daß die Stärke der Ätze genau den vorhandenen Verhältnissen angepaßt sei. Ist für eine bestimmte Färbung die Ätze ermittelt, so wird man diese für hellere Färbungen abschwächen, für dunklere Töne dagegen verstärken. Bei gleicher Farbtiefe spielt das Muster insoweit eine Rolle, als feine Muster im allgemeinen stärkere Ätzen, schwere Muster dagegen schwächere Ätzen verlangen. Ist die Ätzkraft der Farbe nicht genau dem Muster und der zu ätzenden Färbung angepaßt, so erhält man entweder ungenügende Ätzung, also z. B. schlechtes Weiß, oder zu starke Ätzung, die sich durch Auslaufen der Ätze (Hofbildung) oder in anderer Weise äußern kann. Bei zu starken Ätzen ist auch ein Abflecken oder Durchschlagen zu befürchten, indem die überschüssige Ätzkraft an unpassender Stelle wirkt. Der Ätzdruck insbesondere verlangt eine weitgehende persönliche Erfahrung von seiten des Koloristen; doch ist auch bei den direkten Druckfarben eine solche von nöten, da auch hier der Ausfall viel von den Ausführungsbedingungen abhängt. Auf die Rolle des Verdickungsmittels in bezug auf Gleichmäßigkeit und Ausgiebigkeit der Färbung wurde schon vorhin hingewiesen; auch die Stoffart spielt eine wichtige Rolle, da ein und dieselbe Farbe, auf dicken oder dünnen Stoff gedruckt, ganz verschiedene Resultate ergeben kann. Auf dünnen Stoffen erhält man wesentlich hellere Töne als auf dicker Ware; auch in dieser Hinsicht muß gegebenenfalls eine Anpassung der Farben erfolgen.

Diese wenigen Tatsachen sollen nur verständlich machen, daß die Rezeptur zwar wertvoll ist, in der Ausübung der Druckerei aber bei weitem nicht das einzige Moment darstellt und für den zu erzielenden Effekt noch andere Faktoren in Berücksichtigung zu ziehen sind.

Direkter Druck.

I. Basische Farben.

Die basischen Farbstoffe finden in der Druckerei trotz ihrer meist nur mittelmäßigen Echtheit ausgedehnte Verwendung, da sie ausgiebig sind und eine große Lebhaftigkeit aufweisen, welche mit anderen Farbstoffen nicht zu erreichen ist.

Die basischen Farbstoffe sind bekanntlich die Salze, meist die salzsauren Salze, von Farbbasen. Mitunter trifft man auch Oxalate, Sulfate und Chlorzinkdoppelsalze an; doch sind letztere für den Kattundruck infolge des Angriffs der Faser weniger geeignet. Von seltenen Verwendungen abgesehen, wo die verdickte Farbstofflösung mit Albumin aufgedruckt wird, werden die basischen Farben fast ausschließlich als Tanninlacke befestigt. Die Druckfarbe besteht aus der Verdickung der Lösung des Farbstoffs

und dem zu seiner Fixierung nötigen Tannin[1]. Um vorzeitige Lackbildung zu verhindern, müssen organische Säuren zugegen sein, vorzugsweise Essigsäure, dann auch Ameisensäure, Milchsäure, Weinsäure. Schwer lösliche Farbstoffe werden in Alkohol, besser noch in Acetin (Pyracetin), Glyezin A, seltener in Äthylweinsäure, Phenol, Anilin u. s. w., gelöst. Zur vollständigen Fixierung des Farbstoffs braucht man bei mittleren bis dunklen Tönen die 2—3fache Menge Tannin; bei hellen Tönen geht man bis zur 6fachen. Dies kommt daher, weil ein Teil des Tannins gewissermaßen von der Verdickung gebunden wird. Diese Tatsache ist beim Coupieren einer Farbe zum Hellermachen wohl zu beachten; es muß die Coupure sowohl Tannin wie Essigsäure enthalten.

Die Zusammensetzung einer basischen Druckfarbe ist etwa, wie folgt:

Farbstoff	40 *g*	Glycerin	20 *g*
Essigsäure (6° *Bé*) . .	125 „	Verdickung	625 „
Acetin	25 „	Tannin 1 : 1	160 „
Weinsäure	5 „		

Diese Formel eignet sich für den Aufdruck einer Farbbase; für Farbsalze dient die früher angegebene Vorschrift. Die Tanninlösung wird meist 1 : 1 mit Essigsäure hergestellt, bisweilen werden auch glycerinhaltige, essigsaure Lösungen benutzt; die Lösung kann vorrätig gehalten werden.

Das Drucken erfolgt meist auf unpräparierter, kann aber auch auf ölpräparierter Ware erfolgen, wenn Alizarinrot z. B. in mehrfarbigen Mustern mitgedruckt wird. Durch das auf das Drucken folgende Dämpfen, welches meist 1^h dauert, verflüchtigt sich die Essigsäure, und der Lack wird gebildet, der auf der Faser festhaftet. Seine Echtheit wird durch eine Antimonpassage erhöht; man passiert die aus dem Dämpfkasten kommende Ware durch ein Bad, das mit 5—10 *g* Brechweinstein pro 1 *l* bei 40° angesetzt ist. An Stelle von Brechweinstein kann auch Antimonin dienen, während die Verwendung der stark sauren Antimonfluoriddoppelsalze weniger zu empfehlen ist. Hierauf wird gewaschen und ev. bei mittlerer Temperatur geseift.

Die Antimonpassage kann mitunter durch Zusatz von Zinkacetat zur Druckfarbe ersetzt werden; doch hat sich dieses Verfahren kaum eingeführt, ebensowenig der Ersatz von Antimonsalzen durch Zinkacetat als Fixierungsmittel.

Nach *D. R. P.* 308 815 erhielt man besonders reibechte Töne mit basischen Farben unter Zusatz von Antimonsalzen und Resorcin zur Druckfarbe; das Verfahren dürfte vielleicht für die wenig reibechten Rhodamine Interesse bieten.

Die im Kattundruck gebrauchten basischen Farbstoffe sind außerordentlich zahlreich und werden entweder allein, vielfach aber in Mischungen verwendet.

Von den gelben Farbstoffen ist besonders zu erwähnen Auramin, welches lebhafte hellgelbe Töne von guter Waschechtheit, aber geringer Lichtechtheit liefert. Die große Empfindlichkeit des Farbstoffs gegen Dämpfen unter Druck sowie verdünnte Säuren beschränken seine Verwendung erheblich. Thioflavin T, Methylengelb H, Rhodulingelb besitzen diese Empfindlichkeit nicht und werden daher häufig allein oder für Mischtöne gebraucht.

Mehr orangefarbige Töne liefern die Acridinfarbstoffe, Flavophosphine, Auracin, Euchrysin, Patentphosphin, Phosphine u. s. w., sowie die schwerer löslichen Azofarbstoffe: Azophosphin und Tanninorange.

Mehr braune Töne erhält man mit Rheonin, welches wie Ledergelb gut licht- und seifenecht ist. Wenig empfehlenswert sind dagegen die wenig echten Chrysoidine und Vesuvine, die übrigens im Dampf sublimieren. Will man Braun mit basischen Farben herstellen, was übrigens selten vorkommt, so greift man zu Mischungen wie Auramin, Methylenblau und Safranin oder Fuchsin, Grün und Auramin, wobei man durch entsprechende Änderungen der Komponenten verschiedene Töne erzielen kann.

Von den roten Farbstoffen verdienen Erwähnung: die Safranine, die für Rot, Weinrot und braune Töne gebraucht werden und gute Chlor-, Wasch- und Lichtechtheit besitzen. Fuchsin dient kaum allein, meist für Bordeaux mit Auramin, dann mit Holzfarben zusammen. Größere Verwendung findet Indulinscharlach, dann auch Brillantrhodulinrot.

Besonders zur Erzeugung von lebhaften Rosatönen dienen die verschiedenen Rhodaminmarken, Rhodamin B, G, 6 G, die Irisamine sowie ähnliche Produkte, welche für Kleiderartikel öfters gebraucht werden und sogar die Alizarinrosa vielfach ersetzt haben. Sie sind natürlich weniger echt als diese Farbe, genügen aber für viele Zwecke. Lebhafte Scharlachtöne liefern sie in Verbindung mit Auramin, Thioflavin u. s. w.

Außerordentlich wichtig sind dann die blauen basischen Farben, von denen in erster Linie das Methylenblau Erwähnung verdient. Mit 2% bereits erhält man ein kräftiges Mittelblau; ferner wird es für die verschiedensten Mischtöne gebraucht, mit Malachitgrün, Methylviolett u. s. w. Verschiedene solcher Mischungen kommen auch als Marineblau, Neumethylblau u. s. w. in den Handel.

Für dunkelblaue Böden verwendet man Indulinblau, die ihrer Schwerlöslichkeit wegen in Acetin aufzulösen sind oder bereits als Lösungen käuflich sind. Produkte dieser Art sind die Acetinblau, Acetindulin, Neuäthylblau, Druckblau u. a. m. Obgleich die Echtheit der erzeugten Böden nicht mit

[1] Katanol O kann als Ersatz für Tannin in Druckfarben nicht verwendet werden. Andere Fixierungsmittel, wie komplexe Metalloxyde und Metallsäuren (Wolframverbindungen) sowie Kondensationsprodukte (Resorcin und Formaldehyd), kommen nur ausnahmsweise in Betracht.

Alizarinblau verglichen werden kann, werden sie doch in erheblichen Mengen gebraucht. Geschönt wird vielfach durch Zusatz von Methylenblau oder Anilinviolett. Ebenfalls für dunkelblaue Decker können die Indoinblau, welche bekanntlich Safranin-azo-β-naphtholfarbstoffe sind (mit Methylenblau geschönt), Verwendung finden. Da sie leicht reduziert werden, wobei das rote Safranin entsteht, gibt man der Druckfarbe zweckmäßig etwas Chlorat zu.

Aus demselben Grunde ist bei diesen Farben wie bei den Druckindulinen ein Dämpfen unter Druck zu vermeiden.

Sehr lebhafte grünstichige Blau, die vielfach allein verwendet werden, erzeugt man dann mit Türkisblau, Nilblau, Setocyanin, Setoglaucin und ähnlichen Triphenylmethanfarbstoffen.

Vielfach dienen im Kattundruck die verschiedenen Anilinviolett, Methylviolett, Krystallviolett (verschiedene Marken), sei es allein, sei es in Verbindung mit Methylenblau, mit Grün für blaue Töne, dann mit Rhodamin für Violett, Lila, Flieder u. s. w. Das Methylviolett ist allerdings wenig echt; für echtere rötere Töne empfiehlt es sich, Phenazinfarbstoffe zu gebrauchen: Methylenheliotrop, Tanninheliotrop, Clematin u. s. w.

Grüntöne erhält man mit Malachitgrün und Brillantgrün, die man durch Zusatz von Auramin O oder Thioflavin nach der gelben Seite nuancieren kann. Die so erzeugten Grün sind chlor- und säureecht, wenig lichtecht. Gut lichtecht ist Methylengrün, dafür aber weniger lebhaft.

Endlich sei bemerkt, daß gewisse Rhodamine auch auf Chrombeize (Chromformiat) fixiert werden können; andere dienen zum Schönen von Alizarinfarben (Clematin für Alizarinrosa, Anilinviolett für Alizarinviolett u. s. w.).

II. Beizenfarbstoffe.

Zur Herstellung echtfarbiger Ware sind vor allem die Beizenfarbstoffe wichtig. Erst durch die Verbindung der Farbstoffe mit der Beize auf der Faser wird der echte Farblack erzeugt, während sie ohne Beize meist nur wertlose Töne liefern. Die erzielte Farbe hängt nicht nur von dem angewendeten Farbstoff ab, sondern auch von der verwendeten Beize, so daß mit demselben Farbstoff verschiedene Töne erzeugt werden können. So ergibt Alizarin mit Tonerdebeize Rot bzw. in hellen Tönen Rosa, mit Chrombeize Puce, mit Eisenbeizen Violett und Lila u. s. w. Es können dann weiter Mischtöne erhalten werden durch Verbindung von zwei Beizen (Eisen- und Tonerdebeize, Tonerde- und Zinnbeize); doch zieht man es im allgemeinen vor, mit einheitlichen Beizen zu arbeiten, da der Ausfall dann regelmäßiger ist. Als Hauptbeizen kommen in Betracht: Tonerde-, Chrom- und Eisenbeizen; am wichtigsten dürfte jetzt die Chrombeize sein. Seltener und meist nur für Spezialzwecke finden Nickel-, Kobalt-, Zinn- und Zinkbeizen Verwendung.

Der beizenfärbende Charakter der Farbstoffe wird bedingt durch benachbarte Hydroxylgruppen im Molekül (Alizarin, Anthracenbraun, Alizarinblau u. s. w.), dann durch die Chinonoximgruppe (Echtdampfgrün), weiter durch den Salicylsäurekomplex (Azofarbstoffe der Salicylsäure, z. B. Alizaringelb GG), durch den Gallussäurekomplex (Gallocyanin und verwandte Derivate) oder ähnliche Gruppen. Die Beizenfarbstoffe gehören daher chemisch zu verschiedenen Gruppen; vor allem wichtig sind die Anthrachinonderivate, die ihrer Echtheit wegen besonders wertvoll sind. Man bezeichnet nach dem typischen Vertreter derselben, dem Alizarin, die ganze Gruppe der Beizenfarben öfters auch als Alizarinfarben, und es ist dieser Ausdruck auch auf Farben ausgedehnt worden, die keine Anthrachinonderivate sind (z. B. Alizaringelb), ihrer Echtheit wegen aber diesen angeschlossen werden können. Geringere Echtheit als die Alizarinfarben weisen die ihrer lebhaften Farbe wegen sehr geschätzten Gallocyanine, die meist auf Chrom fixiert werden können, auf; doch müssen auch verschiedene Naturfarbstoffe, Blauholz, Kreuzbeeren, Catechu, die noch immer in gewissen Mengen gebraucht werden, hier angeführt werden.

Da viele Beizenfarbstoffe in Wasser unlöslich sind, befinden sie sich im Handel in Teigform, in der für den Druck nötigen feinen Verteilung; die übliche Konzentration ist 20% (mitunter 10%, seltener 40%). Einige werden auch als Natriumsalze in Pulverform geliefert, andere auch als Bisulfitadditionsprodukte (Alizarinblau WS). In gewissen Fällen kann man sie auch in der Druckfarbe mit Alkali oder Borat auflösen und durch Essigsäurezusatz wieder in feiner Verteilung ausfällen.

a) Künstliche Farbstoffe.

Alizarinfarben. Unter diesem Namen begreift man, wie schon erwähnt, einerseits die verschiedenen Polyoxyanthrachinone und Derivate sowie in der Anwendung und Echtheit entsprechende andere Beizenfarbstoffe: Alizarinschwarz (Dioxynaphthochinon) und verschiedene Salicylsäure-Azofarbstoffe.

Alizarinrot und Alizarinrosa. Sehr wichtig ist die Erzeugung von roten und rosa Tönen mittels Alizarins allein bzw. in Verbindung mit seinen Homologen:

Anthrapurpurin und Flavopurpurin. Zur Lackbildung sind unbedingt nötig: Alizarin, Tonerdebeize, Öl und Kalk; mitunter erfolgt noch ein Zusatz von Zinnbeize (C. LIEBERMANN und P. MICHAELIS, Analyse alizaringefärbter Stoffe, *B.* 27, 3009 [1894]).

Die Zusammensetzung der Rotdruckfarbe kann stark variieren. Je nach dem gewünschten Ton nimmt man 10—15% der entsprechenden Alizarinmarke, dann Tonerdebeize, Aluminiumacetat, -nitrat, -rhodanat u. s. w. Als Calciumsalz benutzt man wohl ausschließlich Calciumacetat, als Zinnbeize Zinnoxydhydrat, -oxalat, -lactat u. s. w. Die Verwendung des Tonerdeacetats verlangt eine stark essigsaure Farbe, welche die Stahlrakel leicht angreift; man schützt sie durch Lackieren oder arbeitet mit Kompositionsrakeln. Das Tonerdenitrat bewirkt leicht Schwächung des Stoffes; die Rhodantonerde hat den Vorteil, daß man mit neutraler Verdickung aufdrucken kann; der Angriff der Rakel durch die Essigsäure fällt hier weg. Sämtliche Beizen u. s. w. müssen möglichst eisenfrei sein, da sonst Trübung des Tones eintritt. Durch entsprechende Aufhellung der Farbe, also z. B. unter Verwendung von 5—25 *g* Alizarin pro 1 *kg* Druckfarbe, erhält man Rosatöne. Für Rosa ist die Verwendung von Alizarinblaustich (z. B. Alizarin VI) geboten; der Zinnzusatz kann auch in Form von Zinnsalz erfolgen.

Der Druck erfolgt auf vorgeöltem Stoff (50 *g* Türkischrotöl [50%ig] pro 1 *l*), das Ölen geschieht in breitem Zustande auf der Klotzmaschine mit nachfolgendem Trocknen auf der Hotflue oder dem Trockentambour. Es werden ricinusölsaures Natrium, Sulforicinat, Cocosölbeize u. s. w. mit etwa 2—3% Fettgehalt pro 1 *l* gebraucht. Nach dem Drucken der ölgebeizten Ware geht sie durch den Mather-Platt; dann wird 1—2^h gedämpft, gewaschen, ev. gemalzt und geseift. Besondere Avivieroperationen sind im allgemeinen nicht mehr üblich.

Die umständliche und zeitraubende Ölung der Ware kommt neuerdings mitunter in Wegfall, da es gelungen ist, Ölpräparationen herzustellen, welche direkt in die Druckfarbe eingeführt werden können (Direktrotöl u. dgl.). Solche Ölbeizen sind meistens Derivate der Ricinusölsäure, wie das Lizarol D *konz.* (Einwirkungsprodukt von Formaldehyd auf Ricinusölsäureester), von welchem etwa 5% der Druckfarbe zugesetzt werden. Diese Ölbeize ist kalt ohne Einwirkung auf die Bestandteile der Farbe und wird erst beim Dämpfen wirksam, wobei sie mit dem Alizarintonerdelack in Verbindung tritt. Obgleich die erzielten Töne in der Lebhaftigkeit die nach dem Zweibadverfahren erhältlichen nicht ganz erreichen, hat diese Arbeitsweise infolge ihrer Einfachheit dennoch Verwendung gefunden.

Andere Alizarinfarben. Eine früher sehr wichtige Farbe war das Alizarinviolett, welches durch Aufdruck von Alizarin mit Eisenpyrolignit unter Zusatz von essigsaurem Calcium und nachfolgendes Dämpfen erzeugt wurde. Die Echtheit ist ausgezeichnet. Vielfach wird durch Zusatz von Methylviolett geschönt. Als Eisenbeize kann man auch Ferricyankalium gebrauchen; für rötere Töne ein Gemisch von holzessigsaurem Eisen und Chromacetat.

Mit Alizarin auf Chrombeize erzeugt man rötliche Braun- bis Bordeauxtöne, welche als solche, vielfach aber mit anderen Alizarinfarben oder Holzfarben gemischt, verwendet werden.

Alizarinorange gibt auf Tonerdebeize lebhafte Orange, mit Chrombeizen Cachou- bis Brauntöne, die ihrer guten Echtheit wegen als Konturen u. dgl. m. gebraucht werden. Eine sehr wichtige Farbe ist das Alizarinblau; es kommt meist als lösliche Bisulfitverbindung (S, SR) zur Verwendung und liefert mit Chromacetat als Dampffarbe schöne, echte, indigoähnliche Töne. Es wird daher im Kattundruck sehr viel verwendet, sowohl für Passerfarben wie für Böden. Bei sehr dunklen Tönen ist ein Abdunkeln mit Blauholz vielfach üblich. Der einzige Übelstand der Alizarinblaudruckfarbe ist der, daß sie infolge ihres Bisulfitgehalts die Stahlrakel angreift; dann gehen die Druckfarben durch Lackbildung in der Farbe beim Stehen zurück. Für olive Töne dient vielfach das Cörulein, welches ebenfalls als Bisulfitverbindung benutzt wird; für lebhaftere Grün und Olive das wichtige Alizarinviridin, welches trotz seiner Sulfogruppe sich sehr echt fixiert. Von den übrigen Alizarinfarben seien dann noch erwähnt: Alizarinbordeaux BD, das echte, aber farbschwache Anthracenbraun oder Alizarinbraun, Alizarinschwarz (Naphthalizarin) für echte Grautöne u. a. m.

Zu den Alizarinfarben rechnet man auch die Azofarbstoffe: Alizaringelb GG, 5 G, Alizaringelb R, Chromocitronin R, sowie ähnliche und verwandte Produkte, die mit Chromacetat zur Erzeugung von gelben und orangefarbigen Tönen, ferner von Mischtönen weitgehende Anwendung finden.

Ergan- und Erganonfarbstoffe (*I. G.*) enthalten Chrom in gebundener Form und lassen sich ohne Zusatz von Beizen durch kurzes Dämpfen echt fixieren. Sie finden hauptsächlich dort Anwendung, wo keine besonderen Dampfeinrichtungen vorhanden sind.

Gallocyaninfarben. Eine eigenartige Stellung nehmen im Kattundruck die Gallocyaninfarbstoffe ein, welche meist auf Chromacetatbeize fixiert werden und hierbei Töne ergeben, welche in der Lebhaftigkeit den basischen Farben nicht nachstehen, sie in der Echtheit aber bei weitem überragen und in dieser Beziehung den Alizarinfarben ziemlich nahe kommen. Die Töne liegen fast ausschließlich zwischen Violett und Grünblau, und es können mit den zahlreichen Marken, wie Gallocyanin, Prune pur, Gallaminblau, Correin, Cölestinblau, lebhafte Violettblau, mit Chromacetinblau S, Chromazurinen, Anthracyaninen, Phenocyaninen (*Durand*) sowie den Chromdruckazurinen (*Ciba*) u. s. w. blaue Böden in verschiedenen Schattierungen erzeugt werden. In Verbindung mit Blauholz bzw. Noir réduit kann Gallaminblau zur Herstellung billiger schwarzblauer Böden von mittlerer Echtheit dienen.

Die Gallocyaninfarben sind bereits durch kurzes Dämpfen fixierbar; insbesondere kommt diese Eigenschaft den reduzierten Produkten zu, wie Modernviolett, Tiefblau R, Chromoglaucin u. s. w., die daher vielfach zur Illumination des Eisfarbenartikels neben Eisrot, Eisbordeaux und basischen Farben gebraucht werden Die Produkte kommen in reduzierter Form in den Handel; man kann die nicht reduzierten Handelsfarbstoffe aber auch in der Druckfarbe selbst mit Hydrosulfit reduzieren. Mit den Phenocyaninen und den grünstichigen Marken kann man schöne, indigoblaue Töne erzeugen, die sich allerdings etwas kostspielig stellen. Die Entwicklung erfolgt in bekannter Weise bei Buntware durch einstündiges Dämpfen; hierauf wird meist schwach chromiert, um die Leukoverbindung zum Farbstoffe zu oxydieren, gewaschen, ev. gemalzt und geseift.

Eine weitere Verwendung finden die Gallocyaninfarbstoffe im Ätzdruck; diese wichtige Anwendung soll an späterer Stelle behandelt werden.

Chromoxanfarben. Eine geringere Echtheit als die Gallocyaninfarben besitzen die Chromoxanfarben sowie Eriochromcyanin und Chromazurol (Oxytriphenylmethanfarbstoffe), die auf Chrombeize lebhafte Violett- bis Blautöne liefern, aber in der Echtheit nur den basischen Triphenylmethanfarben entsprechen.

Chinonoximfarben. Das Dinitrosoresorcin findet als Dampffarbe wenig Verwendung. In ammoniakalischer Lösung ergibt es ein echtes Braun; ferner wird es auch mitunter, in alkalischer Lösung bzw. in Borax gelöst, unter Zusatz von alkalischer Kupferlösung und Chromacetat besonders als Klotzfarbe benutzt. Ein Dunkelgrün erhält man durch Aufdruck mit Ferricyankalium und nachfolgendes Dämpfen; doch wird es dafür kaum noch gebraucht.

Wichtiger ist das Nitroso-β-naphthol (Solidgrün, Echtdampfgrün, Viridon, Naphthin S, Sulfamin u. s. w.), welches als solches oder als Bisulfit-Additionsprodukt von den verschiedensten Farbenfabriken in den Handel gebracht wird. Seine Bisulfitverbindung ergibt, mit Ferrosalzen, insbesondere Ferrorhodanat aufgedruckt, lebhafte echte Grüntöne von ausgezeichneter Echtheit, die, entweder allein oder mit basischen Farben abgetönt, sowohl auf Weiß wie insbesondere auch auf Naphtholgrundierung neben Eisrot weitgehende Anwendung finden. In letzterem Falle genügt ein kurzes Dämpfen im Mather-Platt zur Fixierung; bei Gegenwart anderer Farben dämpft man wie üblich 1^h und passiert durch ein Kreidebad; dann wird gewaschen und geseift.

Seltenere Beizen. Das eben besprochene Echtdampfgrün liefert auf Kobaltbeize Cachoutöne, und mit den anderen Beizen lassen sich die verschiedensten Töne erzeugen. Doch ist die Verwendung anderer Beizen als der Chrom-, Tonerde- und Eisenbeizen verhältnismäßig selten. Alizarinblau wird mitunter auf Nickelbeize gebraucht, wobei es grünstichigere Töne liefert, die aber bedeutend unechter sind als auf Chrombeize. Auch auf Zinkbeize wird es mitunter angewendet. Die Verwendung gemischter Beizen wurde schon bei den Alizarinfarben angeführt;

Calcium- und Magnesiumacetat dienen gewissermaßen als Hilfsbeizen; seltener ist die Mischung zweier Beizen: Eisen- und Tonerdebeizen, Chrom- und Eisenbeizen, noch seltener Chrom- und Tonerdebeizen, da der Ausfall leicht unsicher wird.

Auch die Einführung neuer Beizen dürfte wenig aussichtsreich sein, obgleich mit Uran-, Beryllium- u. s. w. -beizen mitunter eigenartige Töne erhalten werden können. Es ist jedoch allgemein das Bestreben vorhanden, die Beizenfarben, die zur Lackbildung ein längeres Dämpfen benötigen, durch rascher fixierbare Farben (z. B. Küpenfarben) zu ersetzen.

b) Natürliche Farbstoffe (Holzfarben).

Verschiedene natürliche Beizenfarbstoffe können im Kattundruck noch nicht entbehrt werden und finden eine noch immerhin nennenswerte Verwendung.

Vor allem wichtig ist das Blauholz zur Erzeugung von Schwarz, hauptsächlich in Verbindung mit Tanninfarben und Alizarinfarben, die das saure bzw. säureentwickelnde Anilinschwarz nicht vertragen. Man kann Schwarz direkt mit Blauholzextrakt erzeugen; meist dienen die als Noir réduit, Carmin, Druckschwarz u. s. w. bekannten Blauholzpräparate, welche die durch Bisulfit löslich gemachten Hämatoxylinchromlacke oder Eisenlacke darstellen. Erstere eignen sich für Schwarzböden in mehrfarbiger Ware und werden durch einstündiges Dämpfen entwickelt; die Eisenschwarz dienen vor allem als Blitzschwarz u. s. w. in Verbindung mit den Naphtholazofarben. Sie werden durch kurzes Dämpfen (Mather-Platt) entwickelt, mitunter sogar nur durch die Operation des Trocknens fixiert (s. Blauholzfärberei, unter Färberei).

Das Rotholz dient als Extrakt nur noch höchst selten im Kattundruck für Braun- und Pucetöne, dann in Verbindung mit Blauholz, Quercitron, Catechu u. s. w. Gering ist auch die Verwendung von Quercitronextrakt, welches mitunter noch zur Erzeugung von Olivetönen auf Chrombeize Verwendung findet. Auch Wauextrakt dürfte kaum noch gebraucht werden. Wichtiger ist der Kreuzbeerenextrakt (Gelbbeeren), welcher vor dem Aufkommen der Alizaringelbmarken im Kattundruck eine wichtige Rolle spielte. Der gelbbraune Chromlack ist sehr echt, der orangegelbe Zinnlack sehr lebhaft und dient mitunter als Direktfarbe oder zu Ätzzwecken. Die andauernde Verwendung der gelben Naturbeizenfarbstoffe ist vielleicht auch darauf zurückzuführen, daß sie als leicht lösliche Glucoside vorkommen, also beim Bodendruck viel leichter egalisieren als die meist schwerer löslichen Teerfarbstoffe.

Einer erheblichen Verwendung erfreut sich noch das Catechu, insbesondere das Würfelcatechu oder Gambir. Catechu dient vielfach in Verbindung mit anderen Holzfarben: Blauholz, Rotholz, Kreuzbeeren, Quercitron, zur Erzeugung von Braun- und Modetönen auf Rauhware. Die Fixierung des Catechu beruht darauf, daß das Oxydationsprodukt, die Japonsäure, mit Chromoxyd einen echten Lack eingeht. Man kann daher z. B. die verdickte essigsaure Catechulösung unter Zusatz von Kupfernitrat verhängen, wobei die Oxydation durch den Luftsauerstoff erfolgt, oder man entwickelt das Cachou nach erfolgtem Aufdruck und einstündigem Dämpfen durch eine heiße Bichromatpassage. Das dritte Entwicklungsverfahren besteht endlich darin, daß die Oxydation auf dem Stoffe durch Chlorat bewirkt wird. Es gibt daher unzählige Rezepte für die Anwendung dieses Farbstoffs. Vielfach wird er übrigens in Verbindung mit Anilinschwarz angewendet, welches auf ähnliche Weise fixiert wird.

III. Direktziehende Farbstoffe (Salzfarben).

Die Salzfarben, auch direktziehende oder substantive Farben genannt, die sich im Handel als Diamin-, Dianil-, Benzidin-, Oxaminfarben u. s. w. befinden, besitzen für den direkten Druck weniger Bedeutung, da sie vielfach nicht die gewünschte Waschechtheit besitzen.

Für billige Rauhware werden sie trotzdem in hellen und mittleren Farben gedruckt, da ihre Befestigung sehr leicht vonstatten geht. Es genügt, zur verdickten Farbstofflösung Natriumphosphat als Fixiermittel zuzugeben und durch Glycerinzusatz für eine genügende Feuchtigkeit im Dampf zu sorgen. Bei blauen Tönen kann die Lichtechtheit durch Zusatz alkalischer Kupferlösung wesentlich erhöht werden. Dunkle Töne werden mit Hilfe dieser Farbstoffe seltener erzeugt; zur besseren Fixierung der Farbe ist dann ein geringer Zusatz von Albumin anzuraten. Nach dem Drucken

dämpft man, wenn andere Dampffarben zugegen sind, wie üblich 1h und macht in gewohnter Weise fertig. Hat man nur direkte Farbstoffe angewendet, so kann ohne Waschen direkt appretiert werden; man muß in diesem Falle aber Tragantverdickung gebrauchen, damit die Ware bei der Appretur keine Härte aufweist. Helle Töne können durch eine einfache Mather-Platt-Passage genügend fixiert werden.

Sehr wichtig sind dagegen die direktziehenden Farbstoffe zum Pflatschen der bereits vorgedruckten Ware behufs Erzielung heller Töne: rosa, blau, grün, gelb u. s. w. Die mit etwas Tragant versetzte Farbstofflösung wird dann entweder auf der Klotzmaschine oder mittels Pflatschdruckes aufgetragen und die Farbe durch Trocknen ev. mit nachfolgender Passage durch den Mather-Platt fixiert. Nach dem Dämpfen wird direkt appretiert.

Viel wichtiger ist die Verwendung der direktziehenden Farbstoffe im Ätzdruck; hier kann man auch durch entsprechende Nachbehandlung der Färbungen genügend echte Töne erzielen, während im direkten Druck eine solche Nachbehandlung (z. B. mit Solidogen für rote Töne) schwieriger durchführbar ist.

IV. Küpenfarben und Schwefelfarben.

Eine große Bedeutung für den Kattundruck haben die sog. Küpenfarben erlangt, welche im Anfang des 20. Jahrhunderts eingeführt wurden und sich täglich immer weitere Anwendungsgebiete erobern. Sie verdanken diesen Erfolg ihren vorzüglichen Echtheitseigenschaften, verbunden mit Lebhaftigkeit der Farbe, so daß im Hemdenartikel fast durchweg die älteren Beizenfarben durch sie verdrängt wurden.

Vor 1900 kam von den Küpenfarben wohl nur der Indigo in Betracht, da das Indophenol nur geringe Verwendung im Kattundruck gefunden hatte. Seit Auffindung des Indanthrenblaus im Jahre 1902 wuchs die Anzahl der Küpenfarben sehr rasch, so daß z. Z. gegen 600 im Handel befindlich sind, unter denen nahezu alle Töne vertreten sind.

In chemischer Hinsicht kann man sie in 3 Hauptgruppen einteilen: in die indigoiden Küpenfarbstoffe, in die Anthrachinonküpenfarbstoffe und in die Schwefelküpenfarbstoffe, welche zu den Schwefelfarbstoffen in gewisser Beziehung stehen. Es ist zu bemerken, daß die verschiedenen Gruppen sich auch in der Anwendung voneinander unterscheiden, insofern als die indigoiden Küpenfarbstoffe allgemein durch Dämpfen fixiert werden, während bei den Anthrachinonküpenfarbstoffen auch Fixierungsmethoden ohne Dämpfung in Anwendung gebracht werden können.

Übrigens bedingen auch die von den verschiedenen Farbenfabriken unter gemeinsamer Marke in den Handel gebrachten Farbstoffe eine gewisse Zusammengehörigkeit, die sich auch in der Anwendung äußert, so daß zur Besprechung der Küpenfarben folgende Einteilung zugrunde gelegt werden kann:

a) Indigoide Küpenfarbstoffe: 1. Indigo, 2. gewisse Anthrafarbstoffe (Anthrarot B), Helindonfarben, Cibafarben.

b) Anthrachinonküpenfarbstoffe: 1. Indanthrenfarben, 2. Algolfarben.

c) Schwefelküpenfarbstoffe: 1. Hydronfarben, 2. gewisse Cibanonfarben.

Immerhin muß bemerkt werden, daß die Einteilung keine absolute Geltung hat, da einige Farben, wie die Alizarinindigo G, B, R, 3R, 7R u.s.w., in chemischer Hinsicht eine Zwischenstellung zwischen den indigoiden und den anthrachinoiden Küpenfarben einnehmen. Auch gewisse Helindonfarben (Helindongelb 3G, Helindonblau 3GN) gehören in die Anthrachinonreihe bzw. sind gemischte Verbindungen.

Als Anhang an die Küpenfarben sollen dann die

d) Schwefelfarben

besprochen werden.

a) Indigoide Küpenfarbstoffe.

Die Küpenfarben werden in der Weise fixiert, daß man sie durch geeignete Reduktionsmittel auf dem Stoffe in die in Alkalien löslichen Reduktionsprodukte überführt, welche beim Dämpfprozeß die Faser anfärben; durch die nachfolgende Oxydation wird dann der regenerierte Farbstoff unlöslich niedergeschlagen und waschecht fixiert. Andere Fixierungsmethoden als durch Dämpfen haben sich bei

den indigoiden Farben meist nicht bewährt. Die Druckfarbe ist, wie oben ausgeführt wurde, stets alkalisch; doch ist die Art und Konzentration des Alkalis wesentlich vom Farbstoffe abhängig, so daß verschiedene Gruppen unterschieden werden können.

Die eine Hauptgruppe umfaßt den Indigo und seine Homologen (Tolylindigo), die bromierten Indigo, dann die nicht substituierten Muttersubstanzen der übrigen Indigoide, das Cibarot G oder Helindonscharlach G, welche die Gegenwart einer relativ großen Menge von kaustischer Lauge zu ihrer völligen Fixierung in dunklen Nuancen verlangen. Die zweite Hauptgruppe begreift die übrigen Farbstoffe, die mit weniger Lauge aufgedruckt werden können oder zu deren Fixierung schwächere Alkalien verwendet werden, wie Alkalicarbonate und Sulfite.

Man kann daher die Druckverfahren für die indigoiden Farben einteilen in: 1. stark ätzalkalische Hydrosulfitdrucke; 2. stark carbonatalkalische Hydrosulfitdrucke; 3. sulfitalkalische Hydrosulfitdrucke und 4. schwach alkalische Hydrosulfitdrucke; doch ist eine strenge Abgrenzung kaum möglich, da das Druckverfahren nicht nur vom Farbstoffe, sondern auch von der Tiefe des Druckes abhängig ist.

Als Reduktionsmittel in der Druckfarbe dienen vor allem Hydrosulfit bzw. die beständigen Hydrosulfite (Hydrosulfit NF, Rongalit C, ev. unter Zusatz von Anthrachinonpaste als Katalysator), seltener Dextrin und Traubenzucker. Von der Druckfarbe getrennt wird hauptsächlich Glucose bzw. Maltose gebraucht, indem man den Stoff mit diesen reduzierenden Zuckerarten vorher präpariert und dann die alkalische Farbe aufdruckt; doch wird dieses Verfahren jetzt nur noch selten ausgeführt. Der bedruckte Stoff wird im luftfreien Dämpfapparat (Mather-Platt) einige Minuten gedämpft, wobei der Farbstoff, wie oben ausgeführt, reduziert wird, sich auflöst und auf die Faser zieht. Durch nachfolgendes Spülen, Chromieren (in einigen Fällen auch Chloren), seltener durch längeres Verhängen nach dem Dämpfen und Spülen wird der Farbstoff oxydiert. Wichtig ist außerdem ein kochendes Seifen nach dem Waschen, durch welches in den meisten Fällen erst der endgültige, reine Farbton erhalten wird.

Indigo. Der Indigodampfdruck erfolgt entweder nach dem Glucoseverfahren (SCHLIEPER und BAUM) oder nach dem Hydrosulfitverfahren (*M.L.B.*, *D.R.P.* 173878).

Beim Glucosedruck wird der weiße Stoff in einer Lösung von 200–300 *g* Glucose pro 1 *l* (10 *Bé*) geklotzt, dann getrocknet.

Die Druckfarbe enthält den fein verteilten Indigo und starkes Alkali. Nach dem Drucken wird getrocknet und im Indigoschnelldämpferappărat 30–60" mit feuchtem, luftfreiem Dampf gedämpft. Die bedruckten Stellen sollen gelbbraun aus dem Apparat kommen; zur Oxydation wird am besten im breiten Zustande in fließendem Wasser gewaschen, dann im Strang und schließlich getrocknet.

Die Zusammensetzung der Druckfarben möge aus folgenden Vorschriften ersehen werden:

	Mittelblau	Dunkelblau	Alkalische Verdickung
Alkalische Verdickung	800 *g*	750 *g*	–
Natronlauge (22° *Bé*)	125 „	100 „	100 *g* British Gum in Pulver
Indigo 20%	75 „	150 „	900 „ Natronlauge (40° *Bé*)
	1000 *g*	1000 *g*	1000 *g*

Die Ausführung des Glucosedrucks erfordert große Erfahrung und genaue Einhaltung der Dämpfbedingungen. Eine wesentliche Vereinfachung des Glucosedrucks kann erreicht werden, wenn die Glucose in die Druckfarbe hineingegeben wird, was unter bestimmten Bedingungen durchführbar ist (SCHMIDLIN, TRIAPKIN, DATHE).

Einfacher ist der Hydrosulfitdruck, bei dem die Präparation mit Glucose wegfällt.

Die Druckfarbe enthält den Indigo sowie Formaldehydsulfoxylat (Hydrosulfit NF); sie muß zur genügenden Fixierung des Farbstoffs stark ätzalkalisch gehalten werden. Man druckt auf Weiß, trocknet nicht zu scharf und dämpft 2–3' im luftfreien Dämpfer mit starkem, feuchtem Dampf bei 100–102°. Die Entwicklung der Farbe nach dem Dämpfen erfolgt wie beim Glucosedruck am besten in fließendem Wasser. Will man die stark alkalischen Farben vermeiden, so kann man, allerdings unter ungenügender Ausnutzung des Farbstoffs, auch den Indigo nur mit Hydrosulfit und British-Gum-Verdickung aufdrucken und durch Dämpfen fixieren.

Nach W. ELBERS kann Indigo als Indigograu fixiert werden, wenn man ihn in fein verteiltem Zustande mit ölhaltiger Verdickung aufdruckt. Zur Entwicklung der Töne ist ein längeres Dämpfen, am besten unter Druck, nötig.

Für den Indigodruck haben sich neuerdings die Indigosole (s. d.) eingeführt. Die Indigosole sind Leukoesterverbindungen von Indigo, Bromindigo (Indigosol O, O 4 B, OR) und anderen Küpenfarben: Indigosolgelb HCG, Indigosolorange HR, Indigosolrosa JR extra, Indigosolviolett AZB, Indigosolschwarz IB u. s. w.[1], die durch Spaltung und Oxydation auf der Faser die entsprechenden Farbstoffe erzeugen. Sie eignen sich sowohl für direkten Druck wie für Reserve- und Ätzdruck. Die Entwicklung geschieht entweder durch Zusatz von Nitrit (10—30 *g* pro 1 *l* Druckfarbe) und nachfolgende Passage durch verdünnte Schwefelsäure (30 *g* pro 1 *l*) oder durch Dämpfen (Mather-Platt), indem Chlorat und Ammoniumvanadat als Katalysator und ein säureabspaltendes Mittel, wie Ammonsalze, der Druckfarbe zugesetzt werden.

Durch Klotzen mit Indigosol O (100 *g* pro 1 *l* und 20 *g* Nitrit) und Aufdruck einer Weißreserve (Rongalit, Natriumacetat, Natriumthiosulfat, Leukotrop und Zinkweiß), ev. unter Zusatz von Küpenfarben, kann man durch kurzes Dämpfen und nachfolgende Säurepassage weiße und bunte Muster auf blauem Indigogrunde erzeugen. Zur Buntmusterung können auch Rapidechtfarben, insbesondere Rapidechtrot GL, Rapidechtrot GZ, Rapidechtorange RG, dann Rapidogen G für gelb, sowie Nitrosamin-β-naphthol dienen. Endlich lassen sich durch Kombination von Indigosolen mit Rapidechtfarben nach dem Nitritverfahren schöne, lebhafte Farbtöne mit sehr guten Echtheitseigenschaften erzeugen (*D. R. P.* 418 487).

Helindonfarben, Cibafarben. In ähnlicher Weise wie der alkalische Indigodruck mit Hydrosulfit erfolgt der Druck der meisten indigoiden Farben, Helindonfarben und Cibafarben. Die Druckfarbe besteht aus British-Gum-Verdickung, dem Farbstoffe in Teigform, starker Natronlauge und Hydrosulfit NF. Die Entwicklung erfolgt im luftfreien Dämpfer bei 101—102°; hierauf folgt Nachbehandlung durch Spülen. Meist wird dann noch kochend geseift; in gewissen Fällen ist auch eine Entwicklung mit Chlorkalk empfehlenswert.

Die Zusammensetzung der Druckfarbe hängt nicht nur von der Tiefe des Tones ab, die zu erzielen ist, sondern auch vom Farbstoff. Es kommen daher, wie schon vorhin ausgeführt, Ätzalkalien, Carbonate bzw. Sulfite in wechselnden Mengen zur Verwendung; auch die Menge Reduktionsmittel hängt vom Farbstoffe ab; so verlangen gewisse bromierte Indigo (rotstichige Marken) weniger Hydrosulfit als Indigo. Die erste Gruppe der indigoiden Farben verlangt stark alkalische Farben, sei es Ätzalkali oder Alkalicarbonat.

Nach diesem Verfahren können die folgenden Küpenfarbstoffe gedruckt werden: Helindonrot BG = Anthrarot B; Helindonscharlach R; das Cibarot G.

Bei der zweiten Gruppe der indigoiden Küpenfarben muß bedeutend weniger Alkali verwendet werden; es dienen außerdem meist Sulfit und Glycerin zur Herstellung der Druckfarben. Die Anwendung wenig alkalischer Druckfarben verlangen unter anderem die folgenden Farbstoffe: Helindonrot 3 B; Helindonrot B; Helindonorange R, die verschiedenen Helindonbraun G, 3 R, 5 R, die Helindonviolett, Helindongrau, Helindongrün sowie die entsprechenden Cibamarken und die höher halogenierten Indigo.

Beim Ansatz der Farben wird der Farbstoff reduziert, wenn dessen Leukoverbindung im zugesetzten Alkali löslich ist; sonst erfolgt die Reduktion erst beim Dämpfen auf der Faser. Auch hier wird die Zusammensetzung der Druckfarbe innerhalb gewisser Grenzen sich verändern können, so daß für Einzelheiten auf die Handbücher der verschiedenen Farbenfabriken verwiesen sei.

Dann sei erwähnt, daß auch die bereits zu den Anthrachinonfarbstoffen gehörenden Farben, wie Helindonblau 3 GN, 2 GD, sowie Helindongelb 3 G, nach diesem Verfahren befestigt werden können. Einige dieser Farben, wie die Alizarinindigo G, 3 R, 5 R, 7 R, geben, mit neutraler Verdickung, Rongalit und Chromacetat aufgedruckt, sehr echte graue Töne (vgl. Indigograu).

b) Anthrachinonküpenfarben.

Viele Anthrachinonküpenfarbstoffe können wie die indigoiden Küpenfarben gedruckt und gedämpft werden; doch ist die unmittelbare Aufeinanderfolge der Dämpfoperation und des Ausfertigens nach dem Aufdrucken notwendig, da sonst

[1] Den Indigosolen (*Durand; I. G.*) entsprechen gewisse Soledonfarben (SCOTTISH DYES LTD.).

Ungleichmäßigkeiten auftreten können. Statt Rongalit C kann auch Zinnoxydulpaste als Reduktionsmittel benutzt werden.

In der Praxis haben sich 2 Arbeitsweisen gut bewährt. Entweder wird der Farbstoff als Teig mit verdicktem Alkali und Reduktionsmittel ohne vorherige Reduktion aufgedruckt, oder Farbstoff, Reduktionsmittel und Alkali werden verdickt, durch entsprechendes Erwärmen auf dem Wasserbade reduziert und aufgedruckt. Das erste Verfahren ist das bequemere, findet aber nur für die Teigmarken Verwendung; für die Pulvermarken muß das zweite, etwas umständlichere Verfahren gebraucht werden. Der Zusatz eines entsprechenden Lösungsmittels: Solvenol, Algosol (20—30 *g* pro 1 *l* Druckfarbe) erhöht die Ausgiebigkeit und ergibt glattere Drucke.

Nach diesem Verfahren kann eine größere Zahl der als Indanthrenfarben bekannten Küpenfarben bedruckt und fixiert werden. Die Druckfarben ohne kaustisches Alkali ergeben nur hellere Töne; doch können für einige Farbstoffe auch sodaalkalische Druckfarben gebraucht werden. Nach dem Drucken werden die Stücke 4—5′ im luftfreien Mather-Platt gedämpft; dann wird abgesäuert, breit gewaschen und kochend geseift.

Lauge-Rongalit-Dämpfverfahren.

100 *g*	Indanthrenfarbstoff in Teig
40 „	Rongalit C
50 „	Glycerin
700 „	alkalische Verdickung
110 „	Gummi-Dextrin-Verdickung
1000 *g*	

Alkalische Verdickung.

320 *g*	Dextrinverdickung 600:400
340 „	Gummiverdickung 1:1
1000 „	Natronlauge (45° *Bé*)
1660 *g*	

15 *g*	Indanthrenfarbstoffpulver
50 „	Glycerin
125 „	Wasser
45 „	Natronlauge (45° *Bé*)
465 „	Gummi-Dextrin-Verdickung
25 „	Hydrosulfit *konz.* Pulver
	etwa 10′ auf 60° erwärmen, dann bei 50°
75 „	Rongalit C
200 „	Natronlauge (45° *Bé*)
1000 *g*	

Für Handdruck, Spritzdruck, Heliogravüredruck u. dgl. m. wird ein neueres Verfahren der *I. G.* empfohlen. Man druckt die mit Stärkeverdickung und Colloresin D (einer speziellen, kalt löslichen neutralen Verdickung) verdickten Küpenfarben, passiert dann auf dem Foulard durch eine alkalische Rongalitlösung (100 *g* pro 1 *l*), trocknet, dämpft in üblicher Weise 5′ im Mather-Platt, wäscht und seift kochend.

Auch die als Anthrafarbstoffe bezeichneten Anthrachinon-Küpenfarbstoffe können nach diesem Verfahren benutzt werden. Einige derselben (insbesondere Anthragelb GC, Anthrabordeaux R, Anthraviolett B, Anthragrau B, Anthragrün B) können, mit der alkalischen Verdickung angerührt, auch auf Glucosepräparation (200 *g* pro 1 *l*) aufgedruckt werden; man dämpft dann wie Indigoglucosedruck 1′ in feuchtem Dampf, spült zur Oxydation in fließendem Wasser und seift kochend.

Die Fixierung der Indanthrenfarben kann aber auch ohne Dämpfprozeß erfolgen, indem man eine Druckfarbe herstellt, die aus Gummiverdickung, Farbstoff, Eisenvitriol, Zinnsalz und Weinsäure besteht.

Farbstoff in Teig	200	150	100	50
Eisenvitriol	120	90	60	30
Zinnsalz	20	15	10	5
Weinsäure	100	100	100	50
Gummiverdickung 1:1	560	645	730	865
	1000	1000	1000	1000

Der bedruckte Stoff passiert auf einer Continuebreitmaschine innerhalb 20—30″ ein 70—80° warmes Bad von Natronlauge (19—20° *Bé*), dem, um das Anfärben des Weiß zu verhindern, pro 190 *l* 1—10 *l* Braunstein-Teig (15 %) zugesetzt sind. Nach einer zweiten, ebenso starken, aber kalten Natronpassage wird gut gespült, in verdünnte 2—3gradige Schwefelsäure eingelegt, um das Eisen zu entfernen, dann gut ausgewaschen, kochend geseift und getrocknet.

In Fabriken, welche eine Dämpfeinrichtung besitzen, wird im allgemeinen das Dämpfverfahren vorgezogen, während das zweite Verfahren zum Teil an Stelle des Indigosalzentwicklungsverfahrens getreten ist.

Eine zweite Klasse der Anthrachinonfarbstoffe sind die Algolfarben, welche meistens acylierte Amino-, Aminooxy- oder Diaminoanthrachinone darstellen und daher eine gewisse Alkaliempfindlichkeit aufweisen. Die Druckfarbe darf daher nicht zu alkalisch gehalten werden, und es wird von der *I. G.* folgende Vorschrift empfohlen, die natürlich einige Änderungen zuläßt:

Druckvorschrift für Agolfarben.

A.	150–200 *g*	Algolfarbstoff in Teig
	80 „	Glycerin
	180–130 „	Wasser
	400 „	Verdickung GS
	49 „	Natronlauge (50° *Bé*)
	28 „	Hydrosulfit *konz.* Pulver
		nach $^1/_2{}^h$ rührt man:
B.	70 „	Rongalit C ein, später
	60 „	Natriumbicarbonat

Verdickung GS.

240 *g*	Industriegummi 1 : 5 oder Senegalgummi 1 : 2
593 „	Wasser
167 „	Weizenstärke
1000 *g*	

Bei der Herstellung der Farben ist zu beachten, daß der mit *A* bezeichnete Teil der Druckvorschrift eine vollständige Lösung der Farbstoffe bewirkt; durch Zugabe von *B* wird das Alkali dann abgestumpft.

Die Abstumpfung der Lauge in der Druckfarbe kann außer durch Bicarbonate auch mittels Tonerdehydrats, Tonerdeacetats, Borsäure, Bisulfats u. s. w. erfolgen, wobei der Farbstoff äußerst fein ausfällt (*D. R. P.* 263 419, *Bayer*).

Nach dem Drucken wird getrocknet, dann 6' im luftfreien Dämpfer mit kräftigem Dampf bei 100–102° gedämpft. Hierauf wird bei 40–50° breit durch ein Bad gezogen, welches mit 2 *g* Kaliumbichromat und 6 *g* Essigsäure (6° *Bé*) pro 1 *l* angesetzt ist, gespült, gemalzt und schließlich kochend geseift.

c) Hydronfarben, Cibanonfarben.

Diese schwefelhaltigen Küpenfarbstoffe können in der Anwendung an die bereits besprochenen Farben angeschlossen werden.

Zu bemerken ist, daß die Hydronfarben mit Soda aufgedruckt werden.

Hydronblau G und R in Teig.

280–220 *g*	heißes Wasser
100 „	Glycerin
20– 30 „	calcinierte Soda bei 50°
40–100 „	Farbstoff eingerührt
60–150 „	Rongalit C 1 : 1
500–400 „	neutrale Stärke-British-Gum-Verdickung
1000 *g*	

Hydronviolett B in Teig.

20– 50 *g*	Hydronviolett B in Teig 40%
40 „	Glycerin
345–245 „	heißes Wasser
20 - 30 „	calcinierte Soda
40– 60 „	Traubenzucker
20– 50 „	Solutionssalz B[1]
15– 25 „	Rongalit C extra
500 „	Stärketragantverdickung
1000 *g*	

Die Entwicklung erfolgt im luftfreien Dämpfer bei 100–102°, dann wird bei den blauen Farbstoffen durch ein schwach saures Kaliumbichromatbad (2–3 *g* Bichromat und 5 *cm*³ Schwefelsäure pro 1 *l*) passiert, gewaschen, geseift und getrocknet.

Während aber die Hydronfarben wohl meist schwefelhaltige Carbazolderivate darstellen, sind gewisse Cibanonfarben schwefelhaltige Anthrachinonderivate (vgl. Bd. **III**, S. 438), für die sich stark alkalische Druckfarben als vorteilhaft erwiesen haben, deren Zusammensetzung wesentlich den für Anthrachinonküpenfarben entspricht.

Die Entwicklung erfolgt, wie üblich, im luftfreien Mather-Platt mit feuchtem Dampf bei 100 bis 102°; hierauf wird gut gespült und kochend geseift.

Ein für alle Küpenfarben anwendbares Druckverfahren soll das von CHARTSCHEFF ausgearbeitete sein, welches auch für Schwefelfarben Verwendung finden kann (*Färb. Ztg.* **1913**, 254). Es beruht auf der Verwendung des Einwirkungsprodukts von Schwefelnatrium auf Bisulfitformaldehyd, welches als grauweißer Teig (50%) in den Handel kommt. Die Reduktionswirkung ist milder als mit Hydrosulfit; der Aufdruck erfolgt wie hier im alkalischen Medium. Die Zusammensetzung der Druckfarbe ist z. B. folgende:

Thioindigorot (CHARTSCHEFF). 50 *g* Anthrarot B Pulver, 60 *g* Glycerin, 200 *g* Natronlauge (40° *Bé*), 525 *g* Verdickung, 150 *g* Reduktionspaste (50%).

Die Entwicklung der Drucke erfolgt, wie üblich, im luftfreien Dämpfer; dann folgt Absäuern, Chromieren und Waschen.

d) Schwefelfarben.

Die Schwefelfarben haben sich erst verhältnismäßig spät und wenig in die Druckerei eingeführt, da sie den Übelstand besitzen, infolge ihres Gehaltes an Schwefelnatrium die Druckwalzen zu schwärzen und anzugreifen, was durch Verwendung entsprechend gereinigter Marken (D-Marken) verhindert bzw. durch Zugabe von Sulfiten oder Bisulfiten zur Druckfarbe behoben werden kann. Allerdings erzielt man bei dunklen Farben eine genügende Fixierung nur mittels stark alkalischer Farben, was besonders bei schweren Deckern nicht ohne Übelstände zu erreichen ist (Mitläufer und Untertücher). Für Passerfarben (Hemdenartikel) sind

[1] Solutionssalz B ist benzylsulfosaures Natrium; seine Zugabe ergibt bedeutend sattere Töne.

Schwefelfarben vollständig von den Küpenfarben verdrängt worden; auch für bödige Ware haben sie sich nur vorübergehend eingeführt. Die Wasch- und Lichtechtheit der erzielten Töne ist meistens gut; nur die Chlorechtheit läßt, mit wenigen Ausnahmen, sehr zu wünschen übrig.

Die Schwefelfarben werden im Druck ähnlich den Küpenfarben fixiert. Durch Reduktion mit Glucose, Hydrosulfit in Pulver oder mittels haltbarer Hydrosulfitpräparate (Hydrosulfit NF u. s. w.) oder mit Zinnoxydul führt man sie in die Leukoprodukte über, die bei Gegenwart von Alkali beim Dämpfen fixiert werden. Für dunkle Farben ist Ätzalkali kaum zu entbehren; für helle Töne kann auch Carbonat gebraucht werden. Glycerin ist in der Druckfarbe zur besseren Ausnutzung des Farbstoffs vorteilhaft; die Gegenwart von β-Naphtholat erhöht die Ausgiebigkeit; ein Kaolinzusatz verhindert das leicht eintretende Ausfließen der alkalischen Druckfarben beim Dämpfen. Das Dämpfen der nicht zu scharf getrockneten Ware erfolgt im luftfreien Mather-Platt bei 100–102° mit kräftigem, feuchtem Dampf, je nach Tiefe durch 1–2malige Passage. Die Ware geht hierauf breit durch verdünnte Schwefelsäure bei 50°; man wäscht dann und seift.

Von der *I. G.* werden gereinigte Schwefelfarben in Pastenform unter dem Namen Auronalfarben in den Handel gebracht. Die Herstellung der Farbe erfolgt (*t. Meer*, *D. R. P.* 184 200) durch Anteigen mit hellgebrannter Stärkeverdickung unter Zusatz von Soda (etwa 100 *g* pro 1 *l*). Die Druckfarbe ist im Gegensatz zur alkalischen Druckfarbe längere Zeit haltbar; dagegen verlangen die Drucke längeres Dämpfen ($^1/_4$–$^1/_2$h). Nachher wird in kaltem Wasser gewaschen.

Von CHARTSCHEFF ist zum Aufdruck der Schwefelfarben das Einwirkungsprodukt von Schwefelnatrium auf Bisulfitformaldehyd empfohlen worden; das Verfahren entspricht dem bereits bei den Küpenfarben erwähnten Verfahren. Es hat sich aus dem *D. R. P.* 168 598 entwickelt, in welchem der Aufdruck von Schwefelfarben mittels der Doppelverbindung von Schwefelalkali und Formaldehyd empfohlen wird. In dieser Verbindung ist das Schwefelalkali als solches gewissermaßen latent und wird erst beim Dämpfen der alkalischen Farbe wirksam. Es tritt allerdings durch das Alkali mit der Zeit dennoch Zersetzung der Doppelbindung ein, so daß die Druckfarbe nach längerem Stehen infolge des gebildeten Schwefelalkalis die Walzen später doch schwärzt.

Ein dem Verfahren von *t. Meer* entsprechendes Druckverfahren (*D. R. P.* 148 964) besteht darin, die aus schwefelalkalischen Lösungen mit Säure ausgefällten freien Farbstoffe mit Natriumcarbonat oder -bicarbonat sowie etwas Thiosulfat aufzudrucken und dann zu dämpfen. Im Dampfe bildet sich Schwefelalkali, welches die Farbe löst, so daß sie in das Gewebe eindringen kann. Die in Pastenform gebrachten Schwefelfarben kommen unter dem Namen Universalfarben (*I. G.*) in den Handel.

Auch an weiteren Vorschlägen zum Aufdruck für Schwefelfarben hat es nicht gefehlt; doch würde ihre ausführlichere Erläuterung keineswegs ihrer Bedeutung entsprechen (vgl. *Friedländer* 7, 570; 8, 831).

V. Oxydationsfarben.

Anilinschwarz. Eine der wichtigsten Farben für den Kattundruck ist das Anilinschwarz, welches von Anilin ausgehend mit einfachen Hilfsmitteln ein schönes, echtes Schwarz von billigem Gestehungspreis zu erzeugen gestattet. Das Prinzip der Anilinschwarzerzeugung beruht darauf, daß ein Anilinsalz bei Gegenwart eines Sauerstoffüberträgers durch ein Oxydationsmittel auf der Faser zum unlöslichen Farbstoff oxydiert wird, welcher auf der Faser festhaften bleibt (vgl. Anilinschwarz, Bd. I, 477). Man unterscheidet beim Oxydationsprozeß bekanntlich verschiedene Stufen; zunächst entsteht sog. Emeraldin, welches bei weiterer Oxydation in Nigranilin übergeht. Beide sind noch vergrünlich, können aber durch geeignete Nachbehandlung in sog. unvergrünliches Schwarz umgewandelt werden. Unter bestimmten Bedingungen läßt sich auch sofort die unvergrünliche Stufe in einer Operation erzielen.

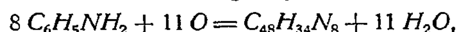
Der Hauptübelstand des Anilinschwarz ist neben der Vergrünlichkeit der unvermeidliche Faserangriff, der sich allerdings durch geeignete Zusammensetzung der Farbe verringern, aber nicht ganz beseitigen läßt. Ferner besitzt das Anilinschwarz auch bei mehrfarbigen Mustern den Übelstand, infolge seiner Acidität angrenzende basische, Beizen- und Küpenfarben zu verändern und deren Entwicklung zu verhindern. Es kann daher in gewissen Farbenzusammenstellungen nicht gebraucht werden und muß durch Lackschwarz oder Blauholzschwarz ersetzt werden. Man kann mitunter auch so verfahren, daß man beim Zusammendrucken von Anilinschwarz mit bunten Farben die Entwicklung des Anilinschwarz durch kurzes Dämpfen im Mather-Platt bewirkt; dann gibt man eine Ammoniakpassage, um die Säure abzustumpfen, und entwickelt hierauf die Dampffarben in bekannter Weise durch 1stündiges Dämpfen. Weiter kann Anilinschwarz auf alkalischer Grundierung (β-Naphtholpräparation)

meistens nicht gebraucht werden bzw. muß die Farbe besonders sauer zur Entwicklung gehalten werden (WENGRAF und ZEIDLER, *D. R. P.* 223 404, 224 384) oder durch Zusatz von p-Phenylendiamin leichter oxydabel gemacht werden.

Für die Schwarzerzeugung gebraucht man reines Anilin (Anilin für Blau), welches die blumigsten Schwarz ergibt, in Salzform, u. zw. vielfach als leicht lösliches salzsaures Salz. Da dieses stets sauer ist, wird es zweckmäßig in der Druckfarbe durch Zusatz von Anilinöl neutralisiert. Natürlich können auch andere Salze Verwendung finden, sowohl Salze mit anorganischen wie mit organischen Säuren, und es sind auch die verschiedensten Säuren zur Verwendung gekommen, wie Salpetersäure, Chlorsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure, Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Milchsäure, Oxalsäure, Weinsäure u. s. w. Die billige Schwefelsäure eignet sich wenig für Druckzwecke infolge der Schwerlöslichkeit des Anilinsulfats. Doch ist zu bemerken, daß Salze mit schwachen Säuren (Essigsäure, Ameisensäure, Milchsäure, Weinsäure u. s. w.) stets einer gewissen Menge Mineralsäure bedürfen, damit die Entwicklung eintritt.

Als Oxydationsmittel dient fast ausschließlich das leicht lösliche Natriumchlorat, welches das früher gebrauchte, schwer lösliche Kaliumsalz wohl überall ersetzt hat. Ein Anilinsalz, mit Natriumchlorat aufgedruckt, ergibt kein Schwarz; es muß noch eine dritte Substanz vorhanden sein, welche die Rolle eines Sauerstoffüberträgers spielt und den Oxydationsprozeß vermittelt. Als solche Sauerstoffüberträger haben sich besonders bewährt: Schwefelkupfer, Bleichromat, Vanadiumchlorid und Ferrocyankalium. Man unterscheidet in der Technik daher Schwefelkupferschwarz, Bleichromatschwarz, Vanadiumschwarz und Ferrocyanschwarz.

Was die Zusammensetzung einer Druckfarbe anbelangt, so gelten folgende Erfahrungen. Für ein mittleres Schwarz braucht man etwa 80 – 100 *g* Anilin in Salzform pro 1 *kg* Druckfarbe; doch kann die Menge bei feinen Mustern bis auf 120 – 150 *g* erhöht werden. Vielfach benutzt man, wie schon oben erwähnt wurde, das salzsaure Salz unter Zusatz von freiem Anilin; doch können auch andere Salze Verwendung finden. Die Chloratmenge ergibt sich aus der Oxydationsgleichung:



$$8\,C_6H_5NH_2 + 11\,O = C_{48}H_{34}N_8 + 11\,H_2O,$$

so daß etwa 30 – 40 *g* Natriumchlorat pro 1 *kg* Druckfarbe zu verwenden sind.

Für den Sauerstoffüberträger gelten folgende Erfahrungen. Beim Ferrocyanschwarz ist das Ferrocyankalium so zu bemessen, daß die zugefügte Menge zur Abstumpfung der Salzsäure nahezu ausreicht, durch Doppelumsetzung sich also Ferrocyananilin und Chlorkalium bilden können. Ein solches Schwarz wird also pro 1 *kg* Druckfarbe etwa 100 *g* Anilinsalz (+ 5 bis 10 *g* Anilin), 25 – 30 *g* Natriumchlorat und 50 – 60 *g* gelbes Blutlaugensalz enthalten. Die Druckfarbe ist recht haltbar und druckt sich, da alle Salze gelöst sind, gut. Die Entwicklung erfolgt nur beim Dämpfen im Mather-Platt, zweckmäßig durch 2malige Passage bei 100°, die je 2′ dauert; wichtig ist, daß der Dampf trocken ist. Die schwarzgrün aus der Dämpfe kommende Ware wird mit einer Lösung von 5 *g* Bichromat in 1 *l* bei 50° chromiert, ev. unter Sodazusatz, gewaschen und geseift. Es kann das Ferrocyananilin auch aus Ferrocyanwasserstoffsäure (aus Ferrocyankalium und Weinsäure) und Anilin oder billiger aus salzsaurem Anilin und Ferrocyankalium speziell hergestellt werden; ein schönes blumiges Schwarz ergibt auch die Verwendung von Ferrocyanammonium (KERTESZ).

Das Ferrocyanschwarz dient vielfach für schwere Muster und Decker. In Verbindung mit anderen Farben muß nach der Entwicklung im Mather-Platt eine Ammoniakpassage gegeben werden; es kann dann auch 1stündig gedämpft werden. Die oben gegebene Vorschrift kann in verschiedenen Richtungen abgeändert werden.

Das Schwefelkupferschwarz besteht aus Verdickung (Stärke, Stärke-Tragant, Stärke-gebrannte Stärke), 10% Anilinsalz, Chlorat im nötigen Verhältnis (3%) und etwa 5% Schwefelkupfer in Teig. Öfters ist auch ein Gehalt von Chlorammonium als hygroskopisch wirkende Substanz sowie als Säure üblich. Die Einführung des unlöslichen Schwefelkupfers verdankt man LAUTH, da natürlich lösliche Kupfersalze infolge des Angriffs der Stahlrakel keine Verwendung finden können. Es tritt übrigens leicht ein, daß die ausgeschärften Farben infolge der Oxydation bei einigem Stehen sich schwer drucken; ein Zusatz von 3 *g* Rhodankalium pro 1 *kg* Druckfarbe hilft dann ab. Im allgemeinen ist es empfehlenswert, die Farbe erst bei Gebrauch fertigzustellen.

Die Zusammensetzung der Druckfarbe richtet sich übrigens vielfach nach örtlichen Bedingungen; so kann der Gehalt des Chlorammoniums von den klimatischen Verhältnissen beeinflußt werden. Die Konzentration der Druckfarbe hängt wesentlich ab von der Ware, dem Muster, der Gravüre u. s. w. und muß diesen verschiedenen Faktoren entsprechend angepaßt werden. Es darf hierbei auch nicht unerwähnt bleiben, daß beim Coupieren eines Anilinschwarz nicht reine Verdickung gebraucht werden kann, sondern eine solche, die Chlorat und Chlorammonium enthält.

Schwefelkupferschwarz wird, da es scharf steht, vielfach für feine Muster gebraucht; doch kann es bei entsprechender Abschwächung auch für Decker dienen (z. B. auf Türkischrot). Die Entwicklung erfolgt zweckmäßig durch Verhängen in der Warmhänge; sie kann allerdings auch durch kurzes Dämpfen im Mather-Platt erreicht werden, wobei es wegen des Angriffs der Faser anzuraten ist, nicht über 80° zu steigen. Wird das Schwarz mit Dampffarben kombiniert, so ist eine Neutralisation mittels Ammoniakdampfes vor dem Ausdämpfen unbedingt geboten.

In der Zusammensetzung entspricht dem Schwefelkupferschwarz das Vanadiumschwarz, in welchem als Sauerstoffüberträger Vanadiumchlorid ($VOCl_2$) gebraucht wird. Man stellt dieses her, indem man Ammoniumvanadat in salzsaurer Lösung mit Glycerin oder Natriumbisulfit zum blauen Chlorid reduziert. Vielfach arbeitet man so, daß 1 *g* Ammoniumvanadat in 1 *l* enthalten ist; diese Menge genügt, um etwa 1 *kg* Anilin zu oxydieren. Im übrigen entspricht die Zusammensetzung der Vanaddruckfarbe dem Kupferschwarz; es gelten also auch bei diesem die früher gemachten allgemeinen Bemerkungen. Die Anwendung des Vanadiumschwarz ist ähnlich der des Kupferschwarz; man

wird es unter anderem auch in Verbindung mit Alizarinrot und -rosa benutzen, da außer Vanadium keine Metalle vorhanden sind, welche die Begleitfarben trüben könnten. Die Entwicklung kann durch Verhängen oder kurzes Dämpfen bei 80° im Mather-Platt erfolgen.

Endlich kann die Entwicklung des Anilinschwarz auch durch Bleichromat bewirkt werden; man erhält dann das Bleichromatschwarz, welches in seiner Zusammensetzung dem Schwefelkupfer- und Vanadiumschwarz entspricht. Das Bleichromat dient hierbei nicht nur als Oxydationsmittel, sondern auch in wirksamer Weise zur Neutralisation der bei der Oxydation frei werdenden Säure.

Das Bleichromatschwarz ist unvergrünlich; ferner steht es sehr scharf sowohl im Druck wie bei der Entwicklung, so daß es für feine Muster in Betracht kommt. Dagegen zeigt es den Übelstand, etwas bräunlich zu sein, und neigt unter Umständen infolge seines Gehaltes an unlöslichem Chromblei leicht zum Einsitzen in die Gravüre. Man muß es dann mit der Bürste drucken, was nicht ohne Übelstände erfolgt. Die Entwicklung des Schwarz erfolgt im Mather-Platt bei 90°.

Die eben besprochenen Schwarz erfahren nach der Entwicklung in der Hänge oder durch Dämpfen eine Sodapassage mit 5 *g* Soda bei 60°; dann werden sie gründlich geseift.

Wenn keine Dämpfvorrichtung zur Verfügung steht, kann Anilinschwarz auch in der Weise erzeugt werden, daß die Gewebe (Bieber, Baumwollflanell u. dgl.) mit einer Lösung von 6 *kg* Bichromat in 100 *l* Wasser gelöst, geklotzt werden; man trocknet und druckt hierauf folgende Farbe: 15 *kg* Stärke, 60 *l* Wasser, 15 *kg* Tragantschleim, kochen, dann lauwarm 8 *kg* Anilinsalz und 2 *kg* 800 *g* Oxalsäure zugeben.

Das Schwarz entwickelt sich sofort, und die bedruckten Stücke werden, wenn sie aus der Trockenstube kommen, direkt gewaschen und geseift (ED. JUSTIN-MUELLER, *Chem.-Ztg.* 48, 620 [1924]; vgl. auch J. PICCARD (*Helv. Chim. Acta* 6, 1029 [1923]) über die Rolle der Oxalsäure als Katalysator.

Außer den eben besprochenen Schwarzdruckfarben sind natürlich noch andere zusammengesetzte Farben denkbar. Im GREENschen Schwarz (*D. R. P.* 204 514, 208 518) wird die Oxydation durch den Luftsauerstoff bei Gegenwart von p-Phenylendiamin bewirkt; doch hat sich diese Ausführungsform bis jetzt nur ganz vereinzelt eingeführt. Dagegen werden Schwarz unter Zusatz von p-Phenylendiamin auf Rotböden, dann auch auf naphtholierte Ware gedruckt. Mit Ausnahme des Chromatschwarz dürfte keines der erzeugten Schwarz vollkommen unvergrünlich sein. Für viele Verwendungszwecke ist die erzielte Echtheit genügend; unvergrünliches Schwarz soll man erzeugen können (*F. P.* 637 884), indem man Prussiatschwarz kurze Zeit (5—45″) einer Temperatur von 110—180° aussetzt, dann etwa 1′ oberhalb 100° dämpft, hierauf in alkalischem Bade behandelt.

Will man fertiges Prussiatdampfschwarz unvergrünlich machen, so kann das Schwarz mit Aluminiumchlorat unter Zusatz von Ferricyankalium geklotzt und dann gedämpft werden. Doch stellt sich diese nachträgliche Operation natürlich ziemlich teuer, so daß sie wohl seltener durchgeführt wird.

Ein nur wenig vergrünliches Dampfschwarz erzeugen GRANDMOUGIN und HAVAS durch teilweisen Ersatz von salzsaurem Anilin durch Anilinlactat, wobei statt des Indaminschwarz durch Orthokondensation Azinschwarz gebildet wird (*D. R. P.* 275 845).

Die Vergrünlichkeit kann durch Zusatz von m-Toluidin, auch p-Phenylendiamin verringert werden, deren Oxydationsprodukte durch Komplementärfarbenwirkung den Umschlag nach Grün kompensieren. Auch Aminoazobenzol und ähnliche Komponenten sind zum teilweisen Ersatz des Anilins empfohlen worden, hauptsächlich aber, um durch Verringern der Säuremenge und des Oxydationsmittels den Faserangriff zu vermindern.

Das Anilinschwarz wird übrigens nicht nur auf Weiß gedruckt, sondern vielfach auch auf bereits gefärbte Böden, Pararot und Alizarinrot, direktziehende Farben u. s. w. Andererseits kann man auch nach Vordruck des Anilinschwarz die Ware ausfärben, wobei allerdings zu beachten ist, daß die Bildung von Hydrocellulose bei der Schwarzentwicklung in der Färberei störend wirken kann. Ferner benutzt man Anilinschwarz in Verbindung mit Metallbeizen und Tanninbeizen; eine weitere wichtige Verwendung ist die Erzeugung von Weiß- und Buntreserven unter bedrucktem und geklotztem Schwarz. Diese Verfahren sollen an späterer Stelle ausführlich erläutert werden.

Vorschriften für Anilinschwarz.

Ferrocyandampfschwarz.

720 *g*	Stärke-Tragant-Verdickung
50 „	gelbes Blutlaugensalz
30 „	Natriumchlorat
95 „	Anilinsalz
5 „	Anilinöl
100 „	Wasser
1000 *g*	

Anilinoxydationskupferschwarz.

80 *g*	Weizenstärke
65 „	gebrannte Stärke
580 „	Wasser
35 „	Natriumchlorat
95 „	Anilinsalz
5 „	Anilinöl
100 „	Wasser; vor dem Drucken
40 „	Schwefelkupferteig
1000 *g*	

Bleichromatschwarz.

60 g	Weizenstärke
545 „	Wasser
125 „	Chromgelb 40% Teig
100 „	Salmiak
25 „	Natriumchlorat
125 „	Anilinsalz
20 „	Schwefelkupfer (Teig)
1000 g	

Vanadiumschwarz.

100 g	Weizenstärke
630 „	Wasser
35 „	Natriumchlorat; kalt
80 „	Anilinsalz
15 „	Anilinöl }
130 „	Wasser; vor dem Drucken }
10 „	Vanadlösung 1:1000. }
1000 g	

Vanadiumlösung 1:1000.

10 g	Ammoniumvanadat
100 „	Salzsäure
100 „	Wasser
10 „	Glycerin

erhitzen bis blau, dann verdünnen auf 10 *l*

Schwefelkupfer in Teig.

24 kg	Kupfervitriol in
200 l	Wasser
12,5 kg	Schwefelnatrium in
50 l	Wasser

zusammengießen, dann abfiltrieren und auswaschen

Chromgelb in Teig

10 kg	Natriumbichromat
30 l	Wasser
30 kg	Bleizucker
30 l	Wasser

zusammengießen, abfiltrieren und mit heißem Wasser auswaschen

Aluminiumchlorat zum Unvergrünlichmachen.

40 g	Aluminiumsulfat
25 „	Kaliumchlorat
3 „	Ferricyankalium

Als Anilinschwarzlack wird das Anilinschwarz auch in Substanz hergestellt; die Lackfarbe wird mittels Albumins fixiert und dient als Konturfarbe bei säureempfindlichen Farben bzw. auf Böden. Wichtig ist diese Schwarzdruckfarbe auch für den Futterstoffartikel (vgl. Albuminfarben).

Diphenylschwarz. Zur Erzeugung von unvergrünlichem Schwarz kann auch Diphenylschwarzbase I (*I. G.*), d. i. p-Aminodiphenylamin, Verwendung finden, welches außerdem den Vorteil hat, die Faser kaum anzugreifen, da es fast ohne Mineralsäure zur Entwicklung kommt. Es eignet sich daher für schwere Böden auf dünnen Stoffen, wo es dem Anilinschwarz in bezug auf Faserschonung überlegen ist, dagegen teurer zu stehen kommt und weniger chlorecht ist.

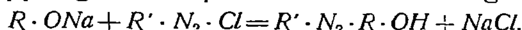
Für viele Verwendungszwecke kann man eine Mischung von Diphenylschwarzbase mit Anilin gebrauchen (Diphenylschwarzöl D). Zur Herstellung der Druckfarbe wird Diphenylschwarzbase in Milchsäure und Essigsäure gelöst, dann wird verdickt; hierauf gibt man hinzu: Natriumchlorat als Oxydationsmittel, die Säure in Form von Aluminiumchlorid und als Sauerstoffüberträger Schwefelkupfer, Vanadinlösung oder Kupferchlorid. Auch auf Naphtholgrundierung kann Diphenylschwarz bei entsprechender Zusammensetzung der Druckfarbe zur Entwicklung gebracht werden. Nach dem Drucken wird getrocknet, dann bei 100° im Mather-Platt entwickelt, ev. auch bei Anwesenheit von Begleitfarben länger gedämpft, gewaschen und geseift.

Andere Oxydationsfarben. Bei Ersatz des Anilins durch andere organische Basen können andere als schwarze Töne erhalten werden. Ein Naphthylaminpuce wurde früher mit α-Naphthylamin erzeugt, ist aber vollkommen verlassen. Dunkelblaue Töne erhält man durch Oxydation von o-Toluidin und p-Xylidin (*D. R. P.* 241 470); doch dürften diese Farben ihrer leichten Vergrünbarkeit wegen seltener gebraucht werden. Dagegen hat die Erzeugung brauner Töne durch Oxydation organischer Basen eine größere Bedeutung erlangt. Insbesondere können p-Phenylendiamin (Paramin *BASF*, *D. R. P.* 176 062), dann auch m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, p-Aminophenol, m-Aminophenol (Fuscamin, *D. R. P.* 210 643), o-Dianisidin (*D. R. P.* 250 466) auf der Faser zu rotbraunen bis gelbbraunen Tönen oxydiert werden. Eingeführt hat sich vor allem das Paraminbraun, mit dem sich gut wasch- und lichtechte, rotstichige, satte Brauntöne erzeugen lassen. Nach der gelben Seite kann es durch Zusatz von Fuscamin nuanciert werden.

In gewissem Sinne können auch die Indigosole zu den Oxydationsfarben gerechnet werden. Die Entwicklung kann nämlich durch Aufdruck derselben mit Chlorat und Vanadiumsalz und nachfolgendes kurzes Dämpfen erfolgen (*D. R. P.* 433 146). Diese Verwendungsart gestattet die gleichzeitige Erzeugung von Anilinschwarz und Indigo.

VI. Unlösliche Azofarben (Eisfarben).

Die unlöslichen Azofarben spielen im Kattundruck eine wichtige Rolle. Die in Substanz dargestellten Farben selbst haben für den Kattundrucker nur geringes Interesse, weil sie unlöslich sind und daher nur als Lackfarben in wenigen Fällen dienen können. Man muß sie daher auf der Faser selbst aus ihren Komponenten erzeugen, indem man diese hier zur Einwirkung bringt. Fast ausschließlich sind es Oxyazofarben, die auf dem Gewebe erzeugt werden, u. zw. wohl allgemein in der Weise, daß man die Faser zuerst mit der alkalischen Phenolkomponente tränkt, dann trocknet und hierauf auf dem Druckwege oder bei Glattfärbungen durch Klotzen die diazotierte Aminbase zuführt. Nach einer allgemein bekannten Reaktion setzt sich dann die Diazolösung mit dem Phenol zum Farbstoff um; es tritt Kupplung ein entsprechend der Gleichung:



$$R \cdot ONa + R' \cdot N_2 \cdot Cl = R' \cdot N_2 \cdot R \cdot OH + NaCl.$$

Da die Herstellung der Diazokörper infolge ihrer Zersetzlichkeit nur mit Hilfe von Eis erfolgen kann, werden die mit Diazolösungen hergestellten Druckfarben auch allgemein als Eisfarben bezeichnet. Damit aber Kupplung der Phenole mit dem diazotierten Amin erfolgen kann, muß die Diazoverbindung in der reaktionsfähigen Form des Diazohydroxyds vorhanden sein. Die in mineralsaurer Lösung hergestellte Diazolösung des Amins muß demnach zweckmäßig mit so viel Natriumacetat neutralisiert werden, daß die Mineralsäure abgestumpft wird. Das Phenol selbst muß auf dem Gewebe als Phenolat zugegen sein. Außerdem haben sich gewisse Zusätze zur alkalischen Phenollösung, insbesondere Ölbeizen, für verschiedene Farben als vorteilhaft erwiesen.

Die Herstellung des Eisfarbenartikels verlangt also folgende Operationen:

1. Klotzung des Gewebes mit der alkalischen Phenollösung und nachfolgendes Trocknen in der Hotflue.

2. Bedrucken des präparierten Stoffes mit der verdickten und entsprechend neutralisierten Diazolösung.

Die Kupplung erfolgt außerordentlich rasch, und die Erzeugung des Farbstoffs auf der Faser ist nach wenigen Sekunden beendet. Eine Entwicklung durch Dämpfen u. s. w. fällt fort, und nach dem Trocknen in der Trockenkammer der Druckmaschine können die Stücke sofort zur Fertigstellung kommen. Es vertragen die Eisfarben aber auch ein kurzes Dämpfen, so daß sie mit leicht entwickelbaren Dampffarben: Noir réduit für Schwarz, Echtdampfgrün mit Ferrobeize, basischen Farben mit Tannin, Gallocyaninfarben auf Chrombeize u. s. w. zusammen im mehrfarbigen Artikel benutzt werden können. Bedingung hierbei ist nur, daß die alkalische Grundierung die Entwicklung nicht verhindert, wie beim Anilinschwarz z. B.

Eigentlich könnte man mit der großen Zahl der bekannten Phenole und Amine eine unübersehbare Menge von Eisfarben herstellen; doch ist ihre Anzahl aus verschiedenen Gründen begrenzt. Immerhin gestatten die bis jetzt gebräuchlichen Kombinationen, insbesondere Rot in verschiedenen Tönen, dann Bordeaux, Gelb, Orange, Braun, Blau und Schwarz herzustellen. Grün ist in einfacher Weise wenigstens und in Kombination mit den anderen Farben nicht erzeugbar.

Als Phenol kommt in erster Linie das β-Naphthol zur Verwendung, da es billig ist und seine Azofarbstoffe den erheblichen Vorteil der Alkaliunlöslichkeit, also der Seifenechtheit, besitzen, lebhaft sind und eine genügende Lichtechtheit aufweisen. Die wichtigsten der auf β-Naphtholpräparation erzeugten Töne ergeben sich aus der folgenden kleinen Zusammenstellung:

Diazotiertes Amin.	Farbton.	Diazotiertes Amin.	Farbton.
p-Nitranilin	Scharlachrot	Benzidin und Tolidin	Puce
p-Nitro-o-anisidin	Blaurot	Dianisidin	Violett
m-Nitranilin	Orange	Dianisidin und Kupfersalze	Blau
α-Naphthylamin	Bordeaux	Diaminodiphenylamin	Schwarz
β-Naphthylamin	Türkischrot		

Einfache Amine, wie Anilin, Toluidin u. s. w., werden nicht gebraucht, da sie absublimierende Färbungen ergeben; aus demselben Grunde können auch die Phenole der Benzolreihe keine Ver-

wendung finden. Außer den genannten Basen finden noch einige andere, wie Aminoazotoluol für Granat. Nitro-p-toluidin für Orange, o-Nitro-p-phenetidin für Blaurot, o-Anisidin, Chloranisidin und Aminokresyläther für Rosa u. s. w. Verwendung.

Das β-Naphthol muß, insbesondere zur Erzeugung der Rottöne, rein und frei von α-Naphthol sein, da dessen Gegenwart Trübung veranlaßt. Dasselbe gilt von den verwendeten Aminen, von deren Reinheit auch die Reinheit der Töne beeinflußt wird; dies gilt ganz speziell für p-Nitranilinrot, welches mit möglichst reinem p-Nitranilin (also frei von o-Nitranilin) erzeugt werden muß. Eine eigentümliche Rolle spielen die Ölbeizen bei der Herstellung dieser Farbe, indem nur bei Zusatz einer solchen (Paraseife, Ricinusölseife, Sulfoleate) ein blaustichiges Rot erhalten wird, während andernfalls nur gelbstichige Töne entstehen. Um die Nuance nach Blau abzutönen, werden außerdem noch *andere Zusätze gemacht, z. B. von Nuanciersalz (β-Naphtholsulfosäure F) oder Naphthol R (90%* β-Naphthol + 10% F-Säure). Das α-Naphthol dient nur in beschränktem Maße als Zusatz zum β-Naphthol, um die erhaltenen Töne abzudunkeln; so zur Erzeugung von Dunkelbordeaux, Granat u. s. w. Ein zu großer Zusatz ist zu vermeiden, da er die Seifenechtheit beeinträchtigt.

Die alkalische β-Naphthollösung neigt leicht zur Oxydation, so daß die damit geklotzten Stücke rasch braun werden und möglichst an demselben Tage zu bedrucken sind. Man verhindert dieses Nachdunkeln durch Sulfitzusatz, besser noch durch die Gegenwart von Brechweinstein, dessen Ausfällung im alkalischen Klotzbade durch Glycerinzusatz vermieden wird. Man erreicht hierdurch gleichzeitig eine bessere Fixierung der ev. mitgedruckten Tanninfarben. Eine entsprechende Naphtholpräparation (Naphthol LC von LAUBER-CABERTI, *D. R. P.* 79802) aus β-Naphthol, Antimonoxyd und Glycerin wird ebenfalls mitunter gebraucht.

Die β-Oxynaphthoesäure (*Schmelzp.* 216°), Naphthol D, hat zur Grundierung nur beschränkte Verwendung gefunden, da die erzielten Lacke meist nur ungenügend seifenecht sind. Eine Erhöhung der Echtheit dieser Lacke kann durch Zusatz von Chlorbarium oder Chlorcalcium zur Diazodruckfarbe erzielt werden; hierbei bilden sich die schwerer löslichen Barium- bzw. Calciumlacke. Großes Interesse beansprucht die Anilidverbindung der β-Oxynaphthoesäure, die unter dem Namen Naphthol AS (*I. G.*) in den Handel kommt, da sie mit den verschiedensten Diazoverbindungen dem β-Naphthol ähnliche, sehr echte Töne ergibt. Weitere Naphthole der AS-Reihe sowie über die hierzu benutzten Basen[1] s. Azofarbstoffe, Bd. **II**, 45. Durch entsprechende Kombination der AS-Naphthole mit den diazotierten Basen lassen sich gelbe, orange, rote, bordeaux u. s. w. Farbtöne und auch Blau (mit Echtblausalz z. B.) sowie Schwarz (mit 2-Äthoxybenzol-azo-α-naphthylamin) erzeugen; viele von ihnen besitzen sehr gute Seifen-, Chlor- und Lichtechtheit und übertreffen bei weitem die mit β-Naphthol hergestellten Färbungen oder Drucke. Hervorgehoben sei außerdem noch, daß die mit Naphtholen der AS-Reihe geklotzte Ware viel länger haltbar ist als die mit β-Naphthol grundierte. Das Bedrucken derselben braucht also nicht am gleichen Tage wie die Klotzung zu erfolgen.

Für Glattfärbungen gebraucht man Klotzbäder mit 15 *g* AS-Naphthol, in Natronlauge gelöst, unter Türkischrotölzusatz; die Entwicklung erfolgt, wie üblich, in der mit Acetat abgestumpften Diazoverbindung. Für direkten Druck werden die verdickten Diazolösungen auf die naphtholierte Ware gedruckt. Eine Vereinfachung beruht auf der Verwendung der Färbesalze, die, meist 20%ig, in Wasser gelöst, die umständliche Herstellung der Diazolösung entbehrlich machen.

Von weiteren Grundierungen, die allein oder in Verbindung mit β-Naphthol ehemals Verwendung fanden, seien dann noch erwähnt das 1,6- und 1,7-Aminonaphthol: Aminonaphthol BD und 3B (*Casel.a*) für braunschwarze Töne, dann das Nigrophor (*BASF*), das Einwirkungsprodukt von Dichloranilin auf 1,8-Aminonaphthol-5-sulfosäure für Schwarz (*D. R. P.* 116 676), das Nigrogen (*BASF*) aus 1,8-Naphthylendiamin-4-sulfosäure und Aceton, welches, wie die vorhergehenden, mit Diazo-p-nitranilin braunschwarze Töne liefert. Nur versuchsweise wurden gebraucht: Naphthacetol (*D. R. P.* 93312), 4-Chlor-α-naphthol, 2,3-Dioxynaphthalin-6-sulfosäure (*D. R. P.* 99468), Gerbstoffe (*D. R. P.* 55837) u. a. m. Interessant wäre insbesondere für das Einbadverfahren die 2-Naphthol-1-carbonsäure (BATTEGAY, *D. R. P.* 238 841), welche durch Abspaltung der Carboxylgruppe dieselben Farbstoffe ergibt wie das β-Naphthol.

Von den auf dem Gewebe erzeugten Aminoazofarbstoffen ist das Parabraun zu erwähnen, welches durch Kupplung von Chrysoidin (Braunsalz R, *M. L. B.*) bzw. Vesuvin (Braunsalz G, *M. L. B.*) mit diazotiertem p-Nitranilin erzeugt wird, also die Disazoverbindung des m-Phenylendiamins darstellt. Es wird *wohl fast nur auf dem Färbewege erzeugt und dient dann für Weißätzungen.*

Es sei hier eingeschaltet, daß die Eisfarben nicht nur auf dem Druckwege, sondern auch auf dem Färbewege hergestellt werden können. Man erhält in diesem Falle Glattfärbungen, von denen besonders das p-Nitranilinrot und das α-Naphthyl-

[1] Vgl. F. M. ROWE und C. LEWIN, *Journ. Soc. Dyers. Col.* **40**, 218 [1924].

aminbordeaux sowie gewisse Naphthol-AS-Färbungen für den Ätzdruck von der allergrößten Bedeutung sind.

Haltbare Diazoverbindungen. Um die umständliche und immerhin empfindliche Darstellung der Diazokörper in der Farbküche zu umgehen oder zu vereinfachen, sind im Handel eine Reihe von Präparaten vorhanden, die sich auch dann bewährt haben, wenn z. B. bei geringer Lieferung ohne Eis gearbeitet werden soll[1].

Wenn wir von älteren Produkten, Naphthylamin S (*M. L. B.*), Paranitranilin S (*Bayer*) u. s. w., absehen, die ebenfalls der Diazotierung bedürfen, sind es meist haltbar gemachte Diazopräparate, deren Herstellung nach verschiedenen Prinzipien erfolgen kann. In den Azophorfarben (*I. G.*) wird die Diazolösung unter Zusatz von anorganischer Substanz im Vakuum eingedampft bzw. wie im Nitrazol (*I. G.*) oder Parazol (*I. G.*) durch anorganische Salze verdünnt. In denjenigen Präparaten, in denen, wie beim Azophorrot PN (*I. G.*), zum Diazoparanitranilin Aluminiumsulfat oder beim Azophorblau D (*I. G.*) zum Diazodianisidin Zinksalze zugegeben werden, dürfte es sich wohl um Doppelsalze handeln, wie solche auch durch Ausfällung mit Chlorzink, Zinntetrachlorid, Rhodanaten u. s. w. erhalten werden können. Zur Verwendung genügt es, diese Präparate in kaltem Wasser zu lösen, entsprechend zu neutralisieren und mit Verdickung zu mischen (s. Diazoverbindungen).

Sehr interessante Präparate sind dann die sog. Nitrosamine, die durch Einwirkung starker Alkalien auf die Diazoverbindungen entstehen und die nicht kuppelnde Form dieser Verbindungen darstellen (vgl. Bd. III, 665). Durch Säurezusatz werden sie in die aktive, kuppelnde Form übergeführt, die sich wie eine normale Diazoverbindung verhält. Im Handel findet man hauptsächlich das Nitrosamin des p-Nitranilins sowie das Nitrosamin B des p-Nitro-o-anisidin.

Einbadverfahren. Statt des eben behandelten Zweibadverfahrens, in welchem das Gewebe zunächst mit alkalischem Naphtholat geklotzt und dann mit der Diazoverbindung bedruckt wird, was der allgemein gebräuchliche Weg ist, wäre es natürlich eine wesentliche Vereinfachung, wenn man in die Druckfarbe sowohl das Phenol wie das zur Kupplung nötige Amin geben könnte. Die aktive Diazoverbindung kann hierzu nicht gebraucht werden, da sie sofort mit dem Phenol in Reaktion treten würde; es eignet sich dafür das eben beschriebene Nitrosamin, welches mit dem in Alkali gelösten Phenol, ohne daß Einwirkung eintritt, in der Druckfarbe gelöst werden kann (*D. R. P.* 81791). Die Entwicklung kann dann durch Verhängen oder durch die Einwirkung einer schwachen Säure (Essigsäure, Kohlensäure u. dgl. m.) erfolgen. Im allgemeinen sind die so erhaltenen Töne meist nicht so lebhaft wie die nach dem Zweibadverfahren erhaltenen; das Verfahren hat sich daher nur in beschränktem Maße und hauptsächlich für den Ätzdruck eingeführt.

Unter dem Namen „Rapidechtfarben" werden neuerdings Präparate hergestellt, die Naphthole der AS-Reihe und die entsprechende kupplungsfähige Aminkomponente enthalten. Folgende Marken können im Kattundruck Verwendung finden: Rapidechtorange RG Teig; Rapidechtrot GZ, 3 GL, GL Teig; Rapidechtrosa LB, LG Teig; Rapidechtrot B, BB Teig; Rapidechtbordeaux B Teig; Rapidechtblau B Pulver[2]. Die Druckfarbe enthält 100–150 *g* Farbstoff in Teig, 150–250 *g* Chromatlösung 1:4 verdickt (mit 20 *g* Monopolbrillantöl und 5 *g* Terpentin) pro 1 *kg*. Nach dem Druck auf Weißware wird die getrocknete Ware 3–4' bei 100° gedämpft, dann breit bei 70–80° durch ein Bad gezogen, welches 25–50 cm^3 Essigsäure (6° *Bé*) und 50 *g* Glaubersalz in 1 *l* enthält, hierauf gespült und geseift. Die Entwicklung kann auch durch Verhängen in mäßig geheizten Räumen erfolgen (dann unterbleibt der Chromatzusatz zur Druckfarbe), hierauf passiert man durch das obenerwähnte Abzugsbad, dann wird gespült und kochend geseift. Es können die Rapidechtfarben auch mit anderen rasch entwickelbaren Farben kombiniert werden.

Anwendung der Eisfarben. Die wichtigste Eisfarbe ist wohl das auf der Faser erzeugte Pararot, welches seiner leichten Darstellungsweise, Billigkeit und Schönheit wegen vielfach das echtere, aber umständlich zu erzeugende Alizarinrot im Kattundruck verdrängt hat.

Für ein schönes Rot dient fast immer das Zweibadverfahren. Das Gewebe wird mit β-Naphthol oder β-Naphthol R – meist 25 *g* pro 1 *l* – geklotzt, das Gewebe auf der Hotflue getrocknet (wenn angängig, nicht auf dem Trockentambour, da auf diesem gelbstichigere Töne erhalten werden) und hierauf mit der Diazodruck-

---

[1] Ausführlicher unter GRANDMOUGIN: Note sur les diazos stables, Rev. Gen. Mat. Col. 11, 232 [1907].

[2] Das Echtrapidrot B besteht aus dem Nitrosamin von p-Nitro-o-anisidin und Naphthol AS; Echtrapidrot BD aus demselben Nitrosamin und Naphthol AS-BS; Echtrapidrot GG ist Naphthol AS mit dem Nitrosamin des p-Nitranilins u. s. w. (Vgl. ROWE und STAFFORD, *Journ. Soc. Dyers. Col.* 40' 228 [1924]). Rapidechtblau B dürfte Dianisidinsalz sein; für Gelbtöne benutzt man Rapidogen, dessen angemachte Farbe, im Gegensatz zu den anderen Rapidfarben, sehr gut haltbar ist.

farbe bedruckt, die entweder aus p-Nitranilin selbst oder dem entsprechenden Diazopräparat (Azophorrot PN, u. s. w.) hergestellt sein kann.

Naphtholgrundierung für Pararot.

25 *g*	β-Naphthol R
200 „	heißes Wasser
25 „	Natronlauge (38° *Bé*)
50 „	Paraseife

mit kaltem Wasser auf 1 *l* einstellen.

Pararotdruckfarbe mit p-Nitranilin.

22 *g*	p-Nitranilin in
120 „	heißem Wasser und
35 „	Salzsäure (22°) lösen,
200 „	Eis, dann
42 „	Nitritlösung 290/1000; auf
460 „	einstellen,
500 „	Mehlverdickung
40 „	Natriumacetat
1000 *g*	

Bemerkt sei, daß die p-Nitranilinrottöne durch Kupfern in Braun übergehen, das mitunter auf diese Weise hergestellt wird.

Statt p-Nitranilin wird vielfach neuerdings das blaustichigere p-Nitro-o-anisidin trotz seines höheren Preises verwendet, insbesondere auch in hellen Tönen für Rosa. Hierfür dienen dann auch Azophorrosa A sowie Azorosa AA, Blaurot O; dann für feurige Scharlachtöne: Chloranisidinsalz (*I. G.*).

Eine weitere wichtige Farbe ist dann das Naphthylaminbordeaux, welches aus diazotiertem α-Naphthylamin auf Naphtholgrund erzeugt wird.

Naphtholgrundierung für Bordeaux.

25 *g*	β-Naphthol
200 „	heißes Wasser
25 „	Natronlauge (38° *Bé*)
	auf 1 *l* einstellen

Bordeauxdruckfarbe.

2 *kg*	α-Naphthylamin	930 *g*	Natriumnitrit
2 *l*	Wasser	4 *l*	Wasser
4 *kg*	Salzsäure	800 *g*	Natriumacetat,
7 *l*	Wasser		einstellen auf
12 *kg*	Eis, dann langsam	30 *l*	
		30 *l*	dickes Gummiwasser

Die Fertigstellung der Naphtholazofarben erfolgt nach dem Drucken und Trocknen so, daß breit durch 4° kalte Schwefelsäure passiert wird, um das Einfärben des Weiß durch abfallende Diazoverbindung zu verhindern. Dann wird gründlich gewaschen, gemalzt und geseift. Zur Herstellung von reinem Weiß ist mitunter Chloren nötig; die Stücke müssen aber nachher nochmals geseift werden, um den auftretenden Geruch zu beseitigen. Bei Begleitfarben ist eine Passage durch den Mather-Platt notwendig, um sie zu fixieren; es wird dann bei Tanninfarben ev. durch Brechweinstein passiert, gewaschen und geseift.

Besonders echte Töne erhält man speziell durch Kombinationen von

Naphthol AS mit Echtrot-3 GL-Base	für rote Töne
Naphthol AS-SW mit Echtrot-KB-Base	für rote Töne
Naphthol AS-RL mit Echtrot-RL-Base	für gelbe und orange Töne
Naphthol AS-G mit Echtrot-KB-Base	für gelbe und orange Töne
Naphthol AS-G mit Echtscharlach-GG-Base	für gelbe und orange Töne
Naphthol AS mit Echtorangebase GR, GC	für gelbe und orange Töne

Sehr gute Licht- und Seifenechtheit besitzt das Dianisidinnaphtholblau, welches allerdings nur unter Zusatz von Kupfersalzen zur Diazolösung erzeugt werden kann und infolgedessen säureunecht, also auch schweißunecht ist. Der Übelstand kann teilweise behoben werden unter Verwendung von Naphthol D (β-Oxynaphthoesäure) oder noch besser mittels Naphthol AS (β-Oxynaphthoesäureanilid) und anderer AS-Naphthole. Das so erzeugte Blau ist auch für den Rot-Blau-Artikel geeignet.

Erzeugt werden weiter die Benzidinbraun und Tolidinbraun aus Benzidin und Tolidin; dann orange Töne mit m-Nitranilin, m-Nitro-o-anisidin (Tuscalinrotbase, *I. G.*) und mit Nitrotoluidin. Die Herstellung dieser Diazofarben erfolgt in ähnlicher Weise wie die aus den bereits erwähnten Basen, so daß auf die oben gemachten Angaben verwiesen werden kann. Für Schwarz dienen die fertigdiazotierten Azophorschwarz S und DP, die allerdings nur für Konturen in Frage kommen, da sie in größeren Flächen bräunlich ausfallen und außerdem geringe Chlorechtheit besitzen. Es werden daher vielfach immer noch Blauholzpräparate gebraucht, wie Noir réduit, Blitzschwarz u. s. w., die durch kurzes Dämpfen, mitunter sogar durch bloßes Trocknen, entwickelt werden. Es können auch Schwefelschwarz Verwendung finden; dann werden auch Oxydationsschwarz benutzt, die aus Diphenylschwarzöl (*Ztschr. Farbenind.* **1907**, 70) oder aus Anilin und p-Phenylendiamin bestehen, aber entsprechend sauer gehalten werden müssen (*D. R. P.* 223 404, 224 384).

Als Begleitfarben neben Pararot und Bordeaux seien erwähnt: das Nitroso-β-naphthol auf Eisenbeize; Alizarinblau SW auf Chrombeize, dann vor allem Tannin-

farben und reduzierte Gallocyaninfarben auf Chrombeize, die durch kurzes Dämpfen fixiert werden. Im allgemeinen empfiehlt es sich allerdings, die Druckfarben mittels Essigsäure oder Weinsäure etwas saurer zu halten, um das Alkali der Naphtholpräparation abzustumpfen.

VII. Kondensationsfarben.

Als Kondensationsfarben kann man eine Reihe von Farben bezeichnen, bei denen die Farbstoffbildung auf der Faser durch einen Kondensationsvorgang bewirkt wird. In gewissem Sinne ähnelt die Farberzeugung derjenigen von Anilinschwarz und ähnlichen Produkten, doch mit dem Unterschied, daß bei diesen der Kondensationsvorgang durch eine Oxydation bewirkt wird. Es gibt verhältnismäßig wenig Farben dieser Art, da wohl im allgemeinen eher das Bestreben vorherrscht, die fertigen Farbstoffe zur Anwendung zu bringen, als sie auf der Faser zu erzeugen, weil hierbei nur eine beschränkte Anzahl von Farben erzielbar ist und das Abtönen schwieriger wird.

Die wichtigste Kondensationsfarbe dürfte das Nitrosoblau sein, ein Oxazin, welches aus seinen Komponenten p-Nitrosodimethylanilinsalz und Resorcin erzeugt wird. Die beiden Körper werden in der Druckfarbe gelöst (25 *g* Nitrosobase M [50%] und 20 *g* Resorcin pro 1 *l* Druckfarbe) und durch Dämpfen zur Einwirkung gebracht; es ist empfehlenswert, aber nicht unbedingt nötig, Tannin zur besseren Befestigung des basischen Farbstoffs beizufügen. Das Nitrosodimethylanilinchlorhydrat ist nicht haltbar; es kommt daher die Base als Nitrosobase (M 50%, *I. G.*) in den Handel, eine Mischung von Resorcin und Tannin als Tannoxyphenol R (*I. G.*). Da die erhaltenen Töne etwas grau sind, wird vielfach durch Zusatz von basischen Farbstoffen (Methylenblau und Methylviolett z. B.) geschönt.

Die Stücke werden in der Trockenkammer nach dem Drucken eben getrocknet, 3' im Mather-Platt bei 100° gedämpft, durch ein Antimonbad passiert, gewaschen und geseift.

Wichtiger als für den direkten Druck ist das Nitrosoblau im Klotzartikel, da es sich weiß und bunt reservieren läßt (s. S. 815).

Zu den auf der Faser hergestellten Farben gehörte früher auch der Indigo. Man erzeugte ihn zunächst aus Propiolsäure und Xanthogenat durch Verhängen, später auch vorübergehend durch Indophor (*BASF*), d. i. Indoxylcarbonsäure. Größere Verwendung fand Indigosalz T (*Kalle*), d. i. o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon, welches, durch Bisulfit löslich gemacht, auf den weißen Stoff aufgedruckt und dann durch eine Passage durch Natronlauge von 20° *Bé* zu Indigo entwickelt wurde. Der Indigosalzdruck ist durch die neueren Küpenblau vollkommen verdrängt worden.

Die ammoniakalische Lösung von Dinitrosoresorcin liefert, auf Baumwolle gedruckt und gedämpft, sehr echte braune Töne, die durch Tanninzusatz noch abgedunkelt werden können. Man kann mit Hilfe dieser ammoniakalischen Paste, die wohl auch im Handel erhältlich ist, dunkel- bis hellbraune Töne erzeugen. Mitunter wird auch die ätzalkalische oder ammoniakalische Lösung von Dinitrosoresorcin ev. unter Zusatz von Borax zu Klotzzwecken gebraucht. Man kann die erhaltenen Töne dann mit Alizarinfarben nuancieren, indem man zur Befestigung Chromacetat, ev. in Verbindung mit alkalischer Kupferlösung, zugibt.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, auch andere Farben auf der Faser zu erzeugen, so Gallocyanine aus Nitrosodimethylanilin und Gallussäure sowie deren Abkömmlinge; Triphenylmethanfarbstoffe aus MICHLERs Hydrol und entsprechenden Komponenten durch gleichzeitige Kondensation und Oxydation; Schwefelfarben aus Diaminophenol u. s. w. Doch haben sich diese Verfahren sowie eine Reihe weiterer keinen bleibenden Eingang in die Technik verschaffen können.

VIII. Plastische Farben (Albumin- und Caseinfarben).

Eine Reihe von unlöslichen Mineralfarben, Farblacke u. s. w. können, wenn sie in genügend feinverteiltem Zustande vorliegen, auch in der Weise auf dem Gewebe fixiert werden, daß sie mittels Albumins, welches beim Dämpfen koaguliert, auf diesem gewissermaßen festgeklebt werden. Je nach der Farbe der Lacke wird man entweder reines Eialbumin für lichte Töne oder dunkles Blutalbumin für dunkle Töne gebrauchen. Eine geringe Fixation erreicht man auch mittels Caseins oder Gelatine, die beim Dämpfen unter Formaldehydzusatz unlöslich werden.

Die Albuminfarben werden durch 1stündiges Dämpfen fixiert; hierauf kann in üblicher Weise gewaschen, geseift und gechlort werden. Dieses Verfahren ist dann üblich, wenn die Albuminfarben als Begleitfarben gleichzeitig mit anderen Dämpffarben dienen. So wird mitunter noch Lackschwarz für Konturen gebraucht, für die das saure Anilinschwarz keine Verwendung finden kann. Ebenso dienen noch Chromgelb, Chromorange, Ultramarin zur Illumination in buntfarbigen Mustern, weil sie eine Lebhaftigkeit und Plastizität besitzen, die mit Teerfarbstoffen kaum erreichbar ist. Der Nachteil der Albuminfarben ist die Härte, welche sie den bedruckten Stoffen erteilen, die Reibunechtheit, der unangenehme Geruch, der allerdings durch starkes Chloren entfernt werden kann. Für Erzielung von plastischem Weiß wird vielfach Zinkweiß aufgedruckt, welches auf hellen Böden sich gut abhebt und durch eine einfache Passage durch den Mather-Platt genügend fixiert wird.

Ein wichtiges Anwendungsgebiet finden die Albuminfarben für Futterstoffe, wo meist so gearbeitet wird, daß die gedämpfte Ware ohne weitere Nachbehandlung direkt zur Appretur kommt. Man druckt die Farben entweder auf Weiß oder auf entsprechend vorgefärbte Ware. Ein eigenartiger Artikel ist der sog. Reversibleartikel, der einseitig schwarz, auf der zweiten Seite hellgrau mit oder ohne Musterung ist.

Von den Lackfarben dienen Anilinschwarz- und Blauholzschwarzlack, allein oder gemischt, ev. mit Violettlack geschönt, für Schwarz. Für Gelblacke gebraucht man vielfach noch Chromgelb, das in bekannter Weise aus Bleisalzen durch Fällen mit Chromat hergestellt wird und durch alkalische Zusätze nach Orange (Chromorange) abgetönt werden kann. Um eine Schwärzung durch den beim Dämpfen leicht entstehenden Schwefelwasserstoff zu vermeiden, ist ein Zusatz von Cadmiumnitrat und essigsaurem Natrium ratsam. Für Blau benutzt man bei lichtechter Ware die Ultramarinblau, welche in den verschiedensten Tönen vom grünstichigsten Blau bis zum Violett hergestellt werden, aber bekanntlich säureempfindlich sind. Billigere Lacke, die weniger lichtecht sind, erhält man durch Ausfällen von Anilinfarben auf einem passenden Substrat. Für Grün dient GUIGNETs Grün allein oder in Verbindung mit Chromgelb bzw. Ultramarin. Rote Töne erzeugt man mit Zinnober, öfters auch wohl mit Azofarbstofflacken, die auf Tonerdehydrat oder Bariumsulfat ausgefällt werden. Für echte Graue kann Rußschwarz in entsprechender Verdünnung unter Zusatz von Ultramarin Verwendung finden. Braune Lacke, die hin und wieder verwendet werden, kann man durch passende Mischung von Rot-, Gelb- und Schwarzlacken in beliebiger Nuance herstellen; dann lassen sich auch Mode-, Ekrü- und andere Töne durch entsprechende Mischungen erhalten.

Bronzefarben und Metallfarben. Mit Albumin lassen sich auch verschiedene Metallpulver aus Aluminium, Zinn, Kupfer bzw. Legierungen aufdrucken, welche entweder für dunkelgefärbte, glatte Ware oder auch in Verbindung mit anderen Druckfarben benutzt werden. Nach dem Drucken wird durch heißes Kalandern der Metallglanz erhöht. Die mit Albumin, Leim, Gelatine oder Casein erhaltenen Drucke sind allerdings nicht besonders plastisch und ungenügend waschecht, so daß zur Erzielung plastischer Drucke besondere Harze, Firnisse oder Kautschuklösungen gebraucht werden. Als vorzügliches Befestigungsmittel hat sich ein dem Bakelit entsprechendes Kondensationsprodukt, aus Formaldehyd und Phenol hergestellt, als besonders geeignet erwiesen (J. HEILMANN & Co., H. WAGNER und M. BATTEGAY, *Bull. Soc. ind. Mulhouse* **1913**, 234; L. BAUMANN, G. THESMAR und S. M. JONES, l. c. **1914**, 52). Vorteilhaft verbindet man diese beiden Produkte mit Sericose (Acetylcellulose). Letztere wird übrigens auch allein zum Fixieren von Pigmenten benutzt.

Die Bakelit-Befestigungsmasse wird durch mehrstündiges Erhitzen der folgenden Mischung auf dem Wasserbade erhalten:

100–150 *g* Sericose (*I. G.*), 500–450 *g* Phenol, 500 *g* Formaldehyd 40%, 50 *g* Natriumacetat,

oder die Sericose und fertiger, beinahe geruchloser und noch flüssiger Bakelit (s. Bd. **II**, 58) werden zusammen gelöst (Privatmitteilung von DR. BATTEGAY). In die verdickte Masse wird dann nach Wunsch das Metallpulver eingerührt, gedruckt, im Mather-Platt gedämpft, gewaschen, geseift, gespült und getrocknet. (Über Bakelitdruck vgl. auch *D. R. P.* 264 137.)

Natürlich läßt sich diese Druckfarbe nicht nur auf bereits vorgefärbte Ware drucken, sondern auch im Rapport mit anderen Dampffarben, die gleichzeitig zur Entwicklung und Befestigung kommen. Hier anschließend sei der Viscosedruck erwähnt, der sich allerdings nur in besonderen Fällen bewährt hat. Viscose (s. d. unter Kunstseide) wird mit Pfeifenton oder Zinkweiß aufgedruckt und dann durch den Mather-Platt passiert, wobei sich die regenerierte Cellulose auf dem Gewebe unlöslich niederschlägt und Damasteffekte erhalten werden. Die Operation kann auf der Rohware ausgeführt werden, die dann durch die Bleicherei hindurchgeht. Ein Chloren der bedruckten Ware ist kaum zu umgehen.

IX. Mineralfarben.

Außer durch plastischen Druck mittels Albumins lassen sich verschiedene Mineralfarben auch auf dem Gewebe selbst erzeugen. Entweder verfährt man in der Weise, daß auf das Gewebe ein geeignetes Metallsalz gedruckt und in einem Entwicklungsbade unlöslich niedergeschlagen wird, also zweibadig, oder man erzeugt die Mineralfarbe einbadig durch Aufdruck der nötigen Komponenten, welche dann auf dem Gewebe durch Verhängen bei höherer Temperatur oder Dämpfen zur Wechselwirkung gebracht werden. Es lassen sich daher Mineralfarben auch mit anderen Dampffarben kombinieren. Im allgemeinen ist ihre Bedeutung jetzt nur noch sehr gering, da sie meist durch Teerfarben ersetzt sind; immerhin finden sie für bestimmte Zwecke immer noch bescheidene Verwendung.

Für den Möbelstoffdruck verwendet man noch öfters das seiner vorzüglichen Lichtechtheit wegen geschätzte Berlinerblau. Man erzeugt es durch Zersetzen von Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure beim Dämpfen auf dem Stoffe. Diese Säuren entstehen aus den betreffenden Salzen durch Zusatz organischer Säuren (Weinsäure, Oxalsäure), bzw. bei Gegenwart von Salmiak. Das auf dem Gewebe gebildete Ferrocyaneisen wird dann durch Oxydation (Verhängen und Chromieren) in das blaue Ferricyaneisen übergeführt. Vielfach üblich ist ein Zusatz von Ferrocyanzinn, aus Ferrocyankalium und Zinnsalz hergestellt, welches lebhaftere Töne ergibt. Bei Gegenwart von Chromsesquioxydsalzen entsteht eine grüne Farbe (HAVRANEKS Grün). Mitunter empfiehlt sich für Blau allein ein Behandeln der Ware mit 8grädiger Natriumstannatlösung und nachfolgender Säurepassage; diese Behandlung fällt fort, wenn Berlinerblau mit anderen Dampffarben verwendet wird.

Eine gewisse Bedeutung besitzt auch Chromgelb bzw. Chromorange, welche durch Aufdruck von Bleisalzen, Trocknen und nachfolgende Passage durch Bichromat entstehen. Das Orangieren der Farbe erfolgt durch alkalische Bäder, insbesondere durch kochend heiße Bäder von Kalkmilch. Chromgelb kann auch als Dampffarbe erzeugt werden durch Doppelumsetzung von Bleisalzen und Bariumchromat oder von Chromchlorat und Bleisalz. Weiter dient Chromgelb bzw. -orange im Klotz- und Pflatschdruck und wurde früher vielfach in Verbindung mit Anilinschwarz und Eisenchamois erzeugt[1].

Eisenchamois kann auf dem Gewebe gebildet werden durch Aufdruck von Eisenvitriol oder Ferroacetat, nachfolgende Oxydation in der Warmhänge und Fixierung im Silicat-Ammoniak-Bad oder Kreidefixationsbad, je nach den Begleitfarben. Ein früher vielbeliebter Artikel war der Chamois-Schwarz-Orange-Artikel, der allerdings jetzt von seiner Bedeutung eingebüßt hat. Dagegen werden Chamoistöne noch auf dem Klotzwege erzeugt, und für Möbelstoffe erhält man helle Ekrü noch durch Pflatschen mit Ocker, der ausgezeichnet lichtecht ist.

Der Manganbister hat für Druckzwecke nur wenig Interesse; er kann als Dampffarbe nach BALANCHE aus Kaliumbichromat, Manganchlorür und Natriumacetat erzeugt werden. Wichtiger ist der Bisterartikel, der auf dem Pflatschwege hergestellt wird und seiner Ätzbarkeit mit Zinnsalz wegen früher große Verwendung fand. Es werden z. B. die Stücke mit 20grädigem, neutralem Manganchlorür geklotzt, dann getrocknet und breit durch nahezu kochende Natronlauge von 20° *Bé* passiert. Hierauf wird oxydiert durch 1/4stündige Behandlung mit Chlorkalklösung von 1,01 *spez. Gew.*, dann gewaschen und getrocknet. Man kann den Bister auch erzeugen, wenn man, wie oben, die mit Manganchlorür geklotzten Stücke breit durch eine Kaliumpermanganatlösung (50 *g* pro 1 *l*) zieht; doch ist der so erzeugte Bister mit Zinnsalz schwer ätzbar.

Durch Nachbehandeln des Bisters mit aromatischen Aminen, insbesondere Anilin, kann er durch Konversion in unvergrünliches Anilinschwarz umgewandelt werden. Alle diese Fabrikationen haben jetzt nur noch historisches Interesse; Manganbister ist durch Chrysoidinbraun (s. d.) sowie durch Paraminbraun u. s. w. größtenteils verdrängt worden.

Weitere gefärbte Metallverbindungen: Cadmiumsulfid (s. Bd. **II**, 739), Antimonorange, Antimonbraun, Molybdänblau, Schwefelwismut u. s. w. finden gar keine Verwendung mehr.

Als ungefärbte Verbindung erzeugt man für den Opaldruck Bariumwolframat. Das Gewebe wird mit einer Farbe bedruckt, die etwa 250—300 *g* wolframsaures Natrium pro 1 *l* enthält; man zieht hierauf durch ein Bad, welches mit 50 *g* Bariumchlorid pro 1 *l* angesetzt ist. Die typischen Effekte sowohl auf Weiß wie auf hellgefärbter Ware ähneln denen, die mit Zinkweiß erhalten werden, verleihen aber dem Stoff keinerlei Härte.

Kombinierte Druck- und Färbeverfahren.

I. Beizenaufdruck und -färberei.

Etwas umständlicher als die eben beschriebenen sind meist die Verfahren, welche die Färberei zu Hilfe nehmen müssen, sei es, daß das Färben vor dem Bedrucken erfolgt, sei es, daß zuerst bedruckt und erst nachher ausgefärbt wird. Immerhin spielen aber die Färbeverfahren eine außerordentlich wichtige Rolle, da sie die zu Ätzzwecken nötige Ware in den verschiedensten Farben liefern.

Andererseits kann man gemusterte Ware auch in der Art erzeugen, daß man eine geeignete Beize aufdruckt und in einem passenden Farbstoff ausfärbt. Diese Art der Ausführung hat allerdings gegen früher an Bedeutung erheblich abgenommen, muß aber doch der Vollständigkeit halber hier angeführt werden.

a) Tanninbeize. Der Aufdruck von verdickter Tanninbeize, die man dann in Brechweinstein fixiert und in basischen Farbstoffen ausfärbt, dürfte nur in den allerseltensten Fällen in Betracht kommen, da der Aufdruck von Tannindampffarben sich bei weitem einfacher gestaltet. Für feine Muster dient der später zu besprechende Tanninätzartikel, bei welchem der mit Tanninbrechweinstein glatt gebeizte Stoff mit entsprechenden Mitteln ausgeätzt und dann gefärbt wird.

Wichtiger ist dagegen der Aufdruck von Metallbeizen zwecks nachherigen Ausfärbens.

[1] Ausführlicheres darüber s. in LAUBERS Handbuch des Zeugdrucks, **1**, 197.

b) Chrombeizen. Zum direkten Aufdruck wird wohl ausschließlich Chrombisulfit gebraucht, welches in entsprechender Grädigkeit wie eine andere Druckfarbe aufgedruckt wird. Folgende Vorschrift hat sich technisch bewährt:

8 *l* Chrombisulfit 22°, 12½ *l* gebrannte Stärkeverdickung 1000:1000, 1½ *l* Glycerin, 700 *g* Salmiak.

Nach dem Aufdruck und Trocknen wird durch den Mather-Platt bei 100° passiert, wobei die schweflige Säure entweicht und die Beize auf der Faser dissoziiert und unlöslich wird. Die endgültige Befestigung erreicht man beim sog. Degummieren, wo unter Einfluß alkalisch wirkender Salze: Silicate, Phosphate, Kreide u. s. w. auf der Faser unlösliches Chromhydroxyd niedergeschlagen wird. Das Degummieren erfolgt am besten im breiten Zustande auf der Degummiermaschine; das ist eine Rollenkufe, die im speziellen Falle ein Kreidebad (etwa 5–10 *g* pro 1 *l*) enthält.

Die Ware passiert bei 65–70° mit einer Geschwindigkeit von etwa 20 *m* pro Minute, dann wird sie nochmals auf der Haspelkufe ½h bei 50–60° mit demselben Kreidebad behandelt und hierauf gründlich gewaschen.

Durch Ausfärben in passenden Farbstoffen (Alizarinfarben, Gallocyaninfarben, Holzfarben u. s. w.) lassen sich die verschiedensten Töne erzeugen: Dunkelviolett, Dunkelblau, Modetöne u s. w. Es wird in üblicher Weise 1½h auf der Haspelkufe gefärbt, gespült, mit warmem Wasser behandelt, gewaschen und getrocknet. Um das Weiß ganz rein zu erhalten, gibt man ein Trockenchlor, dann erfolgt erneutes Waschen, Seifen und nochmaliges Trockenchlor.

Einfacher als der Färbeartikel ist für die Glattfärberei der Klotzartikel, bei dem die Klotzfarbe gleichzeitig den Farbstoff und die zur Fixierung nötige Beize enthält. Es darf natürlich keine Fällung im Klotzbade eintreten; darum ist auch bei schwer löslichen Farben (Alizarin, Alizaringelb u. s. w.) ein Zusatz gewisser Lösungsmittel, insbesondere Alkalien und Borax, geboten. Der Baumwollstoff wird am Foulard in bekannter Weise geklotzt, in der Hotflue getrocknet und durch 1stündiges Dämpfen entwickelt. Hierauf folgt in üblicher Weise Waschen und Seifen.

Für das Verfahren eignet sich vor allem Alizarinblau als Bisulfitverbindung (Alizarinblau S, SW, SR u. s. w.), dann die zahlreichen Gallocyanine und ihre Derivate, die als Leukoverbindungen gut löslich sind und mit Chromacetat violette bis blaue Töne in verschiedenen Schattierungen ergeben. Wichtig sind diese Klotzdrucke hauptsächlich für nachfolgende Chloratätze.

c) Tonerdebeize. Zur Erzeugung des echtfarbigen Alizarinrots besitzt der Aufdruck von Tonerdebeize immerhin noch eine gewisse Bedeutung, obgleich es in vielen Fabriken durch das p-Nitranilinrot (ev. p-Nitroanisidin-β-naphthol) oder die echten Naphthol-AS-Farben (z. B. p-Chloranisidin-β-oxynaphthoesäureanilid) ersetzt worden ist.

Alizarinrot kann zwar auch als Dampffarbe erzeugt werden, wie früher besprochen wurde; doch ist diese Ausführungsart bei schweren Deckern mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden, und in solchen Fällen ist es vorteilhafter, die Tonerdebeize aufzudrucken, zu fixieren und in Alizarin auszufärben. Das erhaltene Rot muß dann noch entsprechend aviviert werden.

Je nach dem gewünschten Ton kann die Beize verschieden zusammengesetzt sein, meist wird Aluminiumacetat gebraucht (z. B. 1000 *g* Aluminiumacetat [16° *Bé*], 50 *g* Zinnsalz, 60 *g* Chlorammonium, 5000 *g* gebrannte Stärkeverdickung 500:1000).

Auf die ausführliche Beschreibung des ziemlich umständlichen Alizarinrotartikels mit Weiß muß hier verzichtet werden; er kann natürlich auch mit Anilinschwarz kombiniert werden. Die Schwarzentwicklung erfolgt beim Dämpfen bzw. in der Warmhänge beim Fixieren der Tonerdebeize.

Außer Rot kann man auf Tonerdebeize nach einem ähnlichen Verfahren auch andere Alizarinfarbstoffe färben: Alizarinorange, Alizaringranat in Verbindung mit gelben Naturfarbstoffen; doch ist diese Ausführungsart selten.

Für dunkle Töne verbindet man die Tonerdebeize mit der Eisenbeize. Die Fixierung erfolgt in ähnlicher Weise wie bei der Tonerdebeize. Auf diese Beize färbt man die dunklen Töne, Bordeaux, Granat, Dunkelbraun u. s. w. (unter Verwendung von Alizarin- und Holzfarben).

Man färbt im Strang in üblicher Weise 1½h bei 60–65°; dann wird gewaschen, gekleit, wieder gewaschen und getrocknet. Nun folgt Chloren, hierauf Waschen und Seifen, dann Trocknen und erneutes Chloren.

Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, daß bei erheblicher Lieferung das Seifen auf der Continuemaschine in bekannter Weise erfolgen kann.

d) Eisenbeize. Die Eisenbeize dient, wie oben erwähnt, in Verbindung mit Tonerdebeize, dann aber auch allein für Lila und Violett mit Alizarin und für Dunkelgrün mit Dinitrosoresorcin.

Nach dem Druck der verdickten Beize (etwa 50–200 g holzessigsaures Eisen [14° Bé] pro 1 l Druckfarbe) wird die Ware bei 80° im Mather-Platt fixiert bzw. in der Hänge (32/28°) 24h verhängt, dann degummiert und ausgefärbt.

Zur Erzeugung von Lila und Violett nimmt man reines Alizarin; man kann durch Aufsatz mit Methylviolett im Färbebade selbst schönen, da die basischen Farben auf die Beizenlacke aufziehen.

Das Dunkelgrün färbt man mit Dinitrosoresorcin (250 g Dinitrosoresorcin 20% für 40 m Satinware).

Man färbt in 1½h bis zum Sieden, dann wird gewaschen, getrocknet und gechlort. Mit anderen Farbstoffen bzw. durch Mischungen lassen sich auch andere Töne erzeugen; doch ist ihre Anzahl begrenzt.

Eine wichtige Färberei war früher die Schwarzfärberei mit Blauholz (s. d. unter Färberei), die allerdings durch den Anilinschwarzdruck ersetzt worden ist. Verhältnismäßig recht selten wird die gemischte Eisen- und Chrombeize, u. zw. unter anderem für dunkles Blau mit Alizarinblau, benutzt. Für Einbadfärbungen dürften Eisenbeizen wohl nur selten in Betracht kommen.

II. Ätz- und Reserveverfahren.

Außerordentlich wichtig sind die Ätz- und Reserveverfahren, welche die mannigfachsten Anwendungen gestatten und die Druckereiindustrie so vielseitig gestalten. Wie früher schon ausgeführt wurde, versteht man unter Ätze eine Farbe, die die Eigentümlichkeit hat, einen gefärbten Boden zu ätzen, wobei weiße Muster auf gefärbtem Grunde entstehen. Wird die Ätze selbst mit einem Farbstoff versetzt, welcher ihr widersteht und bei dem Ätzprozeß auf der Faser fixiert wird, so erhält man bunte Ätzmuster. Man kann aber auch farblose Beizen ätzen; beim nachherigen Ausfärben bleiben die geätzten Stellen weiß. Andererseits kann man durch Aufdruck einer geeigneten Substanz die Entwicklung oder Fixierung einer darüberfallenden Farbe verhindern; man spricht dann von Reserve. Auch die Reserve kann natürlich weiß oder gefärbt sein oder erst durch spätere Behandlungen angefärbt werden. Eine scharfe Grenze zwischen Ätze und Reserve ist natürlich schwer zu ziehen; es kann gegebenenfalls eine Ätze gleichzeitig den Boden ätzen, auf den sie aufgedruckt wird, und als Reserve unter einer überdruckten Farbe dienen; man bezeichnet sie dann als Ätzreserve. Wird die Ätzwirkung abgeschwächt, so kann man es erreichen, daß der gefärbte Grund nur teilweise geätzt wird; man spricht dann von Halbätzen. Ist in diesem Falle die Halbätze ebenfalls gefärbt, so entsteht durch die Kombination der halbgeätzten Bodenfarbe mit der Ätzfarbe eine Mischfarbe. Es muß aber doch bemerkt werden, daß Halbätzen Schwierigkeiten für gleichmäßigen Ausfall bieten.

Die Herstellung der Ätzartikel erfordert eine größere Erfahrung, um die Stärke der Ätzen bzw. Reserven richtig vorausbestimmen zu können. Sie hängt natürlich nicht nur von der Tiefe des Bodens, dem benutzten Farbstoffe, ab, sondern auch von der Gravur, dem Muster u. s. w. Da naturgemäß die Ätzen oft scharfe Farben darstellen, muß andererseits auch wieder dafür gesorgt werden, daß die Faser nicht geschwächt wird, was besonders bei Oxydationsätzen sehr leicht eintritt. Die Einwirkung der Ätze und der Reserve kommt öfter erst beim Dämpfen zustande, sei es, daß sie durch die Temperaturerhöhung bedingt wird, sei es, daß die in der Druckfarbe enthaltenen Komponenten die beabsichtigte Reaktion eingehen. Gleichzeitig mit der Ätz- bzw. Reservewirkung kann dann die Entwicklung oder Fixierung der Bodenfarbe bzw. mitgedruckter Begleitfarben verbunden werden. In anderen Fällen wird die Ätzung bzw. Reserve durch entsprechende Nachbehandlung auf nassem Wege erreicht, ohne daß ein Dämpfprozeß nötig ist.

1. Basische Farben.

Die unter dem Namen Tanninätzartikel bekannte Ware wird in der Weise angefertigt, daß der mit Tannin-Antimon gebeizte Stoff geätzt wird; durch nachheriges Ausfärben erhält man dann weiße Muster auf gefärbtem Grunde. Nach diesem Verfahren stellt man vornehmlich weiße Ätzungen her. Will man dagegen bunte Muster auf gefärbtem Grunde erzielen, so ist es zweckmäßiger, die fertig gefärbte Ware auszuätzen. Es könnte dieses Verfahren natürlich auch für Weiß verwendet werden, obgleich es wenig basische Farbstoffe gibt, die sich dauernd rein weiß ätzen lassen.

a) Ätzdruck der Beize. Am wichtigsten ist der Ätzdruck der Beize, der auf der Zerstörung des Tanningrundes durch Ätzalkali beruht.

Man beizt die Ware auf dem Foulard mit Tannin, u. zw. je nach der Tiefe der zu erzielenden Färbung mit einer Lösung von 10–50 *g* pro 1 *l*, trocknet auf der Hotflue (bzw. läßt auch – seltener – einige Stunden aufgerollt liegen), passiert breit bei 35° im Rollenständer durch ein Antimonbad (15 *g* Brechweinstein und 1 *g* Kreide pro 1 *l*), wäscht gründlich und trocknet. Die Ätzfarbe besteht aus verdickter Natronlauge (500 *g* Natronlauge [40° *Bé*] pro 1 *l* Druckfarbe mit gebrannter Stärke oder British Gum verdickt).

Das Weiß ist nach der Tiefe der späteren Färbung und dem Muster entsprechend abzuschwächen. Es empfiehlt sich, die Farbe warm zu drucken, da sie in der Kälte leicht zäh wird und die Druckwalze mit einem Hauch überzieht. Um diesem Übelstande zu begegnen, wird mitunter die Ware vor dem Bedrucken mit Ammoniumchlorid (etwa 20 *g* pro 1 *l*) präpariert; bei vorsichtigem Arbeiten erscheint diese Vorbereitung unnötig. Man dämpft nun 1½′ im Mather-Platt bei 100° mit trockenem Dampf, wobei die Lauge das Tannin an den bedruckten Stellen zerstört. Gleich nachher nimmt man ½′ breit durch ein Schwefelsäurebad von ½–1° *Bé* und wäscht gründlich. Das Ausfärben erfolgt im Strang auf der Haspelkufe, wobei die Auswahl der basischen Farben zur Erzielung eines guten Weiß von großer Wichtigkeit ist. Auch ist ein Zusatz von Leim bzw. von Alaun (2%) oder Brechweinstein (3%) vorteilhaft. Die Farbstoffmenge muß der Tanninmenge entsprechen; man färbt zunächst kalt aus, steigt dann langsam zum Kochen und färbt dann kochend 1ʰ. Durch eine Behandlung mit warmem Wasser nach dem Färben wird das Weiß erheblich gereinigt; dann wird gewaschen, geseift, wieder gewaschen, getrocknet und schließlich durch Chloren das Weiß vollkommen geläutert.

Farbstoffe, die wie Methylenblau B das Weiß stark einfärben, sind möglichst zu vermeiden; besser sind in dieser Hinsicht die Kresylblau, Neumethylenblau N, die allein oder in Mischung mit Methylviolett und Krystallviolett für blaue Töne dienen. Für Dunkelblau sind Meldolablau bzw. die Neublau, Echtbaumwollblau TAI u. s. w. geeignet, für Grün Malachitgrün und Brillantgrün allein oder in Verbindung mit Blau und Gelb (Thioflavin); für Rot-Violett und Rot benutzt man Tanninheliotrop, Methylenheliotrop O, Methylenviolett 3 RA, Safranin, ferner die verschiedenen Rhodaminmarken u. s. w.

Trotz der mäßigen Echtheit der erzielten Färbungen wird dieser Artikel auf Satinware mit nachfolgendem Silkfinish infolge des gefälligen, seidenähnlichen Aussehens der Ware in großen Mengen hergestellt.

Die Weißätze kann gleichzeitig als Reserve unter überdrucktem Anilinschwarz dienen; an den Stellen, wo das Schwarz auf die Ätze fällt, kommt es nicht zur Entwicklung, wird also abgeworfen.

Eine Druckfarbe, die z. B. 500 *g* Kaliumsulfit (45° *Bé*) pro 1 *kg* enthält, wirkt als Halbätze; man erhält mit ihr hellere Muster der Grundfarbe. In Verbindung mit der Ganzätze kann man Weiß ev. auch in Verbindung mit Schwarz erzeugen.

Buntätzen werden nach dem Laugenätzverfahren ebenfalls ausgeführt, u. zw. mit Küpenfarben, die sich mittels der alkalischen Druckfarbe unter Hydrosulfitzusatz fixieren lassen. Es eignen sich hierfür die alkalibeständigen Helindonfarben sowie die bromierten Indigo.

b) Ätzdruck der Farbe. Es kann auch der fertig glatt gefärbte Stoff ausgeätzt werden. Hierzu wird der Stoff zunächst, genau wie oben ausgeführt wurde, mit Tannin und Brechweinstein gebeizt und dann in einem passenden basischen Farbstoff bzw. einem Gemisch ausgefärbt. Hierbei ist die Wahl der Farbstoffe so zu treffen, daß ihre Färbungen mit der zu bedruckenden Ätzfarbe ätzbar sind. Das Ätzen kann entweder durch Oxydation erfolgen – Oxydationsätzen – oder durch Reduktion – Reduktionsätzen. Beider Arten von Ätzen bedient man sich auch in anderen Fällen. Die Oxydationsätze besteht aus Natriumchlorat, gelbem oder rotem Blutlaugensalz als Sauerstoffüberträger und einer organischen Säure, die als solche oder in Form ihres Ammoniumsalzes zur Verwendung kommt. Für sehr starke Ätzungen gebraucht man wohl auch das leicht zersetzliche Aluminiumchlorat in Verbindung mit Natriumchlorat; dann ist große Vorsicht geboten, da der Stoff sehr leicht angegriffen wird. Die Oxydationsätze dient übrigens auch für Beizenfarbstoffe, Indigo, Schwefelfarben, so daß sie später noch ausführlicher besprochen wird.

Die Oxydationsätze dient besonders auf Setoglaucin, Setocyanin, ferner auf Türkisblau allein oder mit Methylviolett zusammen zur Herstellung weißer und bunter Muster. Durch Zugabe oxydationsechter Farbstoffe kann man natürlich Buntätzen erzeugen, so mit Chrysophenin oder Chromgelb für Gelb, Cyanosinlack für Rosa, Zinnober für Rot u. s. w. Bei Lackfarben ist ein Zusatz von Albumin zur Befestigung notwendig. Das begleitende Schwarz ist Lackschwarz oder Noir réduit. Die Chloratätzen verlangen vorsichtiges Trocknen, dann ein- oder mehrmalige Passage durch den Mather-Platt bei starkem Dampfe und bei Buntätzen, Waschen im breiten Zustande und sofortiges Trocknen, um ein Abflecken zu verhindern.

Die basischen Farbstoffe lassen sich auch mit Reduktionsätzen teilweise ätzen, und man benutzt daher solche Ätzen für Ganz- und Halbätzen sowie Konversionseffekte. Die Verwendung der Sulfit- und Hydrosulfitätzen setzt allerdings eine genaue Kenntnis des Verhaltens derjenigen Farbstoffe voraus, die zur Verwendung kommen.

So ist Neumethylenblau N in hellen Tönen mittels Sulfits (Druckfarbe: 500 *g* Kaliumsulfit [45⁰ *Bé*], 300 *g* British-Gum-Pulver, 200 *g* Wasser), ätzbar, dagegen nur teilweise ätzbar in dunklen Tönen. Man erhält daher in letzterem Falle eine Halbätze bzw. bei Zugabe eines beständigen Farbstoffs (z. B. Thioflavin) eine Grünätze. So ist es auch möglich, bunte Ätzen mit basischen Farbstoffen auf Tanninfarbengrund zu erzeugen.

Man kann die basischen Farben auch mit starker Natronlauge, weiter mit Zinnoxydulnatron, dann auch mit alkalischem Hydrosulfit ätzen. Meist ist dann nach dem Dämpfen ein Abziehen mit verdünnter, kochender Ameisensäure zweckmäßig. Doch ist im allgemeinen das Weiß weniger gut als nach dem Tanninätzverfahren.

Eher eignen sich diese Ätzverfahren für Buntätzen mittels in alkalischem Medium fixierbarer Farbstoffe, wie z. B. der Küpenfarben; doch erscheint die Kombination der sehr echten Küpenfarben mit den wenig echten basischen Farben wenig empfehlenswert. Safraninazofarbstoffe (Indoinblau, Naphthindon) können mit Zinnsalz rot geätzt werden; allerdings ist es empfehlenswert, das Rot durch Zusatz von Rhodamin zur Ätzfarbe zu schönen.

c) Reserve unter basischen Farben. Eine Druckfarbe, die größere Mengen Antimonoxyd enthält, kann eine überwalzte, gewöhnliche Tannindampffarbe abwerfen, indem sie die Befestigung des Lackes durch Unlöslichmachen verhindert. Zur Herstellung genügend *konz.* Druckfarben verwendet man Natronbrechweinstein bzw. Brechweinstein und Kochsalz, ev. unter Zusatz von Zinksulfat, und organische Säuren. Die Reserve kann auch gegebenenfalls angefärbt werden, wodurch bunte Reservemuster entstehen.

2. Beizenfarbstoffe.

Das Ätzen bzw. Reservieren der Beizenfarbstoffe kann in verschiedener Weise bewerkstelligt werden. Man kann auch hier entweder die fertige Färbung ätzen oder ihre Entwicklung verhindern, indem man die Beize ätzt, auf der die Ausfärbung stattfinden soll, oder eine Reserve auf die nicht entwickelte Färbung aufdrucken. Alle diese verschiedenen Verfahren sind in Anwendung; welchem von ihnen der Vorzug zu geben ist, hängt wesentlich ab von dem beabsichtigten Endresultat.

a) Ätzen der Beizen. Im Prinzip wird dieser Artikel, der früher große Bedeutung besaß, jetzt aber der umständlichen Fabrikation wegen weniger wichtig geworden ist, so ausgeführt, daß der Stoff mit der Metallbeize vorgebeizt wird. In Betracht kommen: Tonerde-, Eisen-, Chrom-Beizen bzw. Gemische von ihnen, z. B. Tonerde-Eisen-Beize.

Für Chrombeizen wird mit Chrombisulfit von 4–8⁰ *Bé* breit geklotzt und dann auf der Hotflue getrocknet. Man druckt nun auf die so vorbereitete Ware eine Ätzfarbe auf, welche hauptsächlich aus Citronensäure (ev. Citrat mit Bisulfat für starke Ätzen) besteht und deren Stärke sich nach dem zu ätzenden Boden richtet, und passiert 2′ durch den Mather-Platt. Hierbei wird die Befestigung der Chrombeize an den Stellen verhindert, wo die Säure aufgedruckt wurde, während sich an den anderen Orten durch die Dissoziation der Beize Chromoxydhydrat niederschlägt. Beim nachfolgenden Degummieren, welches genau wie beim Beizendruck erfolgt, wird die Befestigung der Beize vervollständigt, während die geätzten Stellen geläutert werden. Auch das Ausfärben erfolgt genau wie früher, so daß auf das frühere Kapitel verwiesen werden kann. Außer der Chrombisulfitbeize wird mitunter auch die alkalische Chrombeize gebraucht, die allerdings teurer ist und nur helle Töne liefert.

Die Ätzung der Tonerdebeize erfolgt in ähnlicher Weise; zum Beizen dient meist Tonerdeacetat in der wünschenswerten Konzentration, für Rot ev. unter Zusatz von Zinnsalz.

Für Eisenbeizen findet wohl nur holzessigsaures Eisen Verwendung. Zu bemerken wäre, daß Tonerde- und Eisenbeizen nur bei 80⁰ gedämpft werden. Auch die Degummierung und das Ausfärben werden genau wie früher ausgeführt; bei Alizarinrot ist auch eine nachträgliche Ölung und ein Dämpfen der Ware notwendig. Vielfach wird der Ätzartikel auf Beizen mit Anilinschwarz verbunden; so ist z. B. der Schwarz-Rot-Artikel mit Weiß sehr beliebt.

b) Reservieren der Beizenfarben. Druckt man verdickte organische Säuren, insbesondere Weinsäure und Citronensäure, oder ihre Alkalisalze auf weißen Stoff und überdruckt diese mit Beizendampffarben, so wird beim Dämpfen die Lackbildung durch die organischen Säuren verhindert, und man erhält dann weiße Reserven unter farbigen Mustern. Da die Beizenfarben mindestens 1^h gedämpft werden, muß natürlich die Zusammensetzung der Reserve eine solche sein, daß keine Faserschwächung eintritt. Nach dem Dämpfen passiert man durch ein Kreidebad, wäscht und seift.

Die Reserve kann auch auf die nicht entwickelten Dampffarben aufgedruckt werden, ebenso auf glatt geklotzte Ware und mit Aufdruck anderer Farben verbunden werden. Bei Herstellung von Rot und Rosa mit Alizarinrot ist ev. eine vorherige Ölung nötig, wenn nicht die neueren Druckfarben

mit Öl zur Verwendung kommen. So werden nach diesem Verfahren z. B. rote und weiße Muster auf hellrosa Grund ausgeführt (Tonerdebeize) oder Dunkelviolett und Weiß auf Hellila (Eisenbeize).

Den mehrfarbigen Artikel kann man auch in der Weise ausführen, daß man die Dampffarben auf Weiß druckt, wobei man den hellen Farben Citrat zufügt und für Weiß eine Reserve gebraucht; dann wird 1h gedämpft und, ohne zu waschen, mit Rosa überpflascht, wieder gedämpft, gewaschen und geseift.

Natürlich kann dasselbe Verfahren auch Anwendung finden auf die Dampfklotzfarben, die mit Beizenfarbstoffen hergestellt sind; doch sei bemerkt, daß hier, wie beim Rosa und Violett, eher wohl die nachfolgenden Oxydationsätzen gebraucht werden.

c) Ätzen der fertigen Färbungen. Vielfach zieht man es vor, die fertigen Färbungen zu ätzen. Einer sehr allgemeinen Anwendung fähig ist die Chloratätze, welche im wesentlichen aus Natriumchlorat, Ferro- und Ferricyanalkalien und einer organischen Säure, Weinsäure oder Citronensäure bzw. deren Alkalisalzen, besteht.

Die Zusammensetzung kann sich in ziemlich weiten Grenzen ändern; die Stärke richtet sich nach der Tiefe der zu ätzenden Färbung. Meist wird die Ätzwirkung durch kurzes Dämpfen (3 – 6′) bei 100° im Mather-Platt erreicht; es gibt aber entsprechend zusammengesetzte Chloratätzen (insbesondere mit Ferrocyanalkalien), die ein längeres Dämpfen gestatten. Will man Schwarz gleichzeitig aufdrucken, so benutzt man Lackschwarz oder Blauholzschwarz, nicht aber Anilinschwarz. Die Chloratätze gestattet auch, bunte Ätzungen durchzuführen, indem man ihr chloratbeständige Farbstoffe einverleibt; Mineralfarben oder Lacke, die durch Zusatz von Albumin befestigt werden müssen, neuerdings auch Indigosole. Für die technische Ausführung der Chloratätze dienen die Vorsichtsmaßregeln, welche bereits bei früherem Anlaß zur Sprache kamen.

Chloratätze-Stammfarbe

1 *l* Aluminiumchlorat (23° *Bé*)
150 *g* Stärke
350 „ Natriumchlorat
350 „ Bariumchlorat
150 „ Tonerdesulfat
100 „ Alaun
60 „ rotes Blutlaugensalz

Ammoniumcitrat (25°).

5 *kg* Citronensäure
6¼ *l* Ammoniak (20° *Bé*)

Aluminiumchlorat (23°).

50 *kg* Tonerdesulfat
50 *l* warmes Wassser
13 *kg* Kaliumchlorat,
krystallisieren lassen und die klare Flüssigkeit abhebern.

Chloratätze-Druckfarbe.

1 *kg* Stammfarbe
275 *g* Ammoniumcitrat (25° *Bé*)
175 „ Tragantschleim

d) Ätzen von fertig gefärbtem Türkischrot. Das Ätzen von fertigem Türkischrot war früher eine Spezialität gewisser Firmen, hat aber viel an Bedeutung verloren. Man kann, wie früher ausgeführt wurde, weiße Ätzmuster auf Türkischrot erhalten, indem man die Tonerdebeize mit Citronensäure ausätzt und dann ausfärbt. Auf diesem Wege können in einfacher Weise allerdings nur weiße Muster auf rotem Grunde mit oder ohne Anilinschwarz erhalten werden. Will man aber buntfarbige Muster erzielen, wobei als Illuminationsfarben außer Weiß und Schwarz noch Gelb, Grün und Blau in Betracht kommen, so muß das fertige Alizarinrot geätzt werden.

Der auf der Faser befestigte Lack besteht aus Farbstoff (Alizarin bzw. Homologen), Tonerde, Kalk, Fettsäure mit oder ohne Zinn und ist bekanntlich gegen verdünnte Säuren widerstandsfähig, wird dagegen von starken Alkalien sowie bei energischer Oxydation zerstört. Die älteste Art der Ätzung rührt von D. KOECHLIN her (1807) und wurde in der Chlorkalkküpe ausgeführt.

Nach einem anderen Verfahren kann man Türkischrot auf alkalischem Wege ätzen, indem man die obenerwähnte Zersetzlichkeit des Türkischrotlacks durch starke Alkalien benutzt. Diese Ausführungsform ist hauptsächlich Spezialität einiger russischer Firmen[1].

Der so erzeugte Artikel ist in der Schönheit der Ausführung dem auf der Chlorkalkküpe erhaltenen volkommen gleich; die bei letzterem mitunter auftretende Faserschwächung wird aber vermieden. Neuerdings benutzt man wohl auch alkalisches Hydrosulfit als Ätzmittel auf Alizarinrot, wobei die Glucosepräparation (die bei der alkalischen Ätzung nötig ist) wegfällt. Zur Illumination kann man dann Küpenfarben gebrauchen (Indanthrengelb, Indigo u. s. w.), die in der Echtheit den Mineralfarben wenig nachstehen.

e) Ätzen von Gallocyaninfarben. Eine besondere Besprechung verdienen auch die Gallocyaninfarben, welche ebenfalls von der Chloratätze sehr leicht geätzt werden; es kann der so ausgeführte Artikel in blauen Tönen mit dem Tanninätzartikel in Konkurrenz treten; doch sind die erhaltenen Färbungen erheblich echter.

Die Ausführung erfolgt in der Weise, daß die betreffenden Farbstoffe mit Chromacetat aufgeklotzt werden, dann wird in der Hotflue getrocknet, die Oxydationsätze aufgedruckt, ½h gedämpft,

[1] Vgl. WLAD. TRIAPKINE, Rongeage du rouge turc par la méthode alcaline. Paris 1899.

warm chromiert (5 g in 1 l), gewaschen und geseift. In anderen Fällen kann es empfehlenswert sein, die geklotzte Färbung zuerst durch die Passage durch den Mather-Platt zu entwickeln oder ganz auszudämpfen. Für diese Fabrikation eignen sich eine ganze Reihe von Farbstoffen, wie Modernviolett, Marineblau M 4, Chromazurin E, Chromacetinblau S u. s. w. (*Durand*) entweder allein oder gemischt und ev. in Verbindung mit Hämatoxylin oder Kreuzbeerenextrakt.

3. Direkte Farbstoffe.

Während der direkte Druck der substantiven Farben im allgemeinen nur untergeordnete Bedeutung besitzt, ist der Ätzdruck erheblich wichtiger. Die Ätzung beruht auf der Tatsache, daß die Azofarben durch Reduktion gespalten werden, wobei vielfach farblose Reduktionsprodukte entstehen. Es gibt aber auch Azofarbstoffe, die durch Reduktion nur unvollkommen entfärbt werden, und endlich solche, die nicht oder kaum angegriffen werden (Primulinfarbstoffe); solche sind natürlich in der Verwendung ausgeschlossen. Besonders vorteilhaft zum Ätzen sind die diazotierten und entwickelten Farben (Diazolichtfarben [*I. G.*]) sowie die durch Kupplung mit Diazo-p-nitranilin entwickelten Färbungen (Diaminnitrazolfarben [*I. G*] u. a. m.). Die mit Metallsalzen nachbehandelten Töne sind dagegen meist bedeutend schwerer ätzbar.

Zum Ätzen benutzte man früher die Zinnsalzätze; neuerdings eher die Hydrosulfitätze, während die Zinkstaubätze wohl nur noch im Handdruck gebraucht wird.

a) Zinnsalzätzen. Zu beachten ist bei der Zinnsalzätze, daß Zinnsalz beim Dämpfen den Stoff angreift; es muß daher durch Zusatz von Natriumacetat die Salzsäure abgestumpft werden. Man kann auch Zinnacetat gebrauchen, welches man durch Doppelumsetzung aus Zinnsalz und Bleiacetat oder durch Auflösen von Zinnoxydul in Essigsäure herstellt.

Die Zinnacetatätze gibt ein gelbliches Weiß; man erhält es reiner, wenn die Abstumpfung der Salzsäure mit Rhodanammonium statt mit Natriumacetat erfolgt. Noch besser wirkt ein Zusatz von Ferrocyankalium oder, wenn man bei der Fertigstellung die geätzte Ware durch ein warmes, wässeriges Bad mit verdünnter Salzsäure zieht. Die Konzentration der Ätze sowie ihre Zusammensetzung richten sich nicht nur nach dem zu ätzenden Farbstoff, der Intensität des Bodens und der Tiefe der Gravüre, sondern auch nach der Dämpfart. Vielfach wird nur 3–5' im Mather-Platt gedämpft, in anderen Fällen dagegen $^1/_4 - ^1/_2{}^h$ im Dämpfkessel. Neben Weiß kann man auch in einfacher Weise Buntätzen herstellen, wozu vornehmlich basische Farben dienen, die zinnsalzbeständig sind, wie Auramin, Thioflavin, die Rhodamine, Methylviolett, Methylenblau, Malachitgrün u. s. w. Eine bessere Fixierung erreicht man durch Tanninzusatz zur Druckfarbe. Für die Gelbätze dienen mitunter noch Kreuzbeeren; man kann auch Beizenfarbstoffe, z. B. Gallaminblau, unter Zusatz von Chromacetat verwenden. Bei basischen Farben wird nach dem Dämpfen ein Brechweinstein-Kreidebad, bei Chromfarben ein Kreidebad, bei Gallocyaninfarben ein schwaches Chrombad gegeben. Die Verwendung von Lack- bzw. Albuminfarben zur Illumination ist unbedeutend.

b) Hydrosulfitätze. Früher wurde wohl auch Bisulfit und Zinkstaub als Ätze benutzt, die als wirksamen Bestandteil Hydrosulfit enthält, aber beim Walzendruck Übelstände aufwies, da sich der Zinkstaub leicht in die Gravüre einsetzt. Eine bescheidene Verwendung dürfte die Bisulfit-Zinkstaubätze ihrer Billigkeit wegen nur noch im Handdruck finden. Ein bequemes und für den Stoff ungefährliches Ätzmittel ist das Hydrosulfit, das in Form der beständigen Formaldehydpräparate sich einer ausgedehnten Verwendung erfreut.

Auch hier richtet sich selbstredend die zum Ätzen verwendete Menge Hydrosulfit nach der Tiefe der Grundfarbe, der Stärke der Gravüre, den zu ätzenden Farbstoffen. (Die Stammätze enthält 250 *g* Rongalit pro 1 *kg* Druckfarbe, ev. unter Zusatz von 100 *g* Zinkweiß.) Um bei gerauhter Ware ein zu tiefes Eindringen der Ätzfarbe zu verhindern, setzt man wohl Bariumsulfat, Lithopone oder Zinkweiß zu, die gleichzeitig auch als Blende für das Weiß dienen.

Buntätzen kann man hier auch erzielen durch Zusatz von hydrosulfitbeständigen basischen Farben: Auramin, Thioflavin, Euchrysin, Thioninblau, Rhodamin u. s. w. oder Chromfarben (z. B. Gallocyaninderivaten) unter Zusatz von Chromacetat. Es ist mitunter auch eine Verwendung von Küpenfarben üblich, obgleich der Echtheitsunterschied zwischen der Bodenfarbe und den Buntfarben gegen eine solche Verwendung sprechen sollte. Als Begleitschwarz kann Blauholzschwarz, Schwefelschwarz oder Anilinschwarz dienen. Nach dem Drucken wird getrocknet und im Mather-Platt 3–5' gedämpft. Hierbei ist zu beachten, daß der Dämpfer möglichst luftfrei sei und die Temperatur möglichst 100°, besser noch 101–102° erreiche, was durch Einlegen von Heizröhren u. s. w. zu erzielen ist. Nach dem Dämpfen werden die Weißätzen gewaschen; bei Buntätzen empfiehlt es sich, die Stücke liegen zu lassen, um die Reoxydation der Leukoprodukte auf der Faser herbeizuführen. Dann passiert man durch ein Brechweinstein- bzw. schwaches Chrombad, wäscht und seift.

Statt durch Dämpfen kann die Ätzwirkung auch durch eine kochende Säurepassage (25—30 *g* Schwefelsäure pro 1 *l*, Dauer 30") bewirkt werden (*D. R. P.* 259 699), doch dürfte das Verfahren nur dann in Betracht kommen, wenn kein Dämpfapparat zur Verfügung steht.

Es muß endlich bemerkt werden, daß sich für die Hydrosulfitätze wie für die Zinksalzätze nur solche Farbstoffe eignen, die von diesen Reduktionsmitteln bis zur Entfärbung gespalten werden. Ob dies der Fall ist, kann im allgemeinen nur durch den Versuch festgestellt werden. Die Handbücher der Farbenfabriken enthalten die diesbezüglichen Angaben, die ihres Umfangs wegen hier nicht wiedergegeben werden können.

4. Küpenfarben und Schwefelfarben.

Die wichtigste Küpenfarbe ist der Indigo, der in gewaltigen Mengen zur Erzeugung von blauen Färbungen gebraucht wird. Diese sind durch ihre Echtheit ausgezeichnet und vor allem auch dadurch, daß die erhaltenen Töne beim Gebrauch, insbesondere beim Waschen, ihre reinblaue Farbe beibehalten, während die meisten Ersatzprodukte aus anderen Körperklassen hierbei grau und unansehnlich werden. Die Erzeugung weißer und bunter Muster auf küpenblauem Grunde gehört daher zu den wichtigsten Aufgaben der Drucktechnik; sie ist auf zahlreiche Arten gelöst worden, die alle ihre bestimmten Verwendungsgebiete aufweisen. Entweder kann man nun das Anfärben der Weißware beim Küpen verhindern, also auf dem Reservewege das Ziel erreichen, oder durch Ätzen des blaugefärbten Gewebes die erwünschte Illumination bewerkstelligen. Beide Wege können dann wieder in sehr verschiedenartiger Form zur Ausführung gelangen.

a) Reserven unter Indigo. Die mechanischen Reserveverfahren unter Indigo gehören zu den allerältesten Druckverfahren und sind bereits in der historischen Einleitung erwähnt worden. Sie haben jetzt noch im Orient eine große Bedeutung. Wichtig ist in Europa der Pappdruck, der in den Blaufärbereien vielfach noch mit der Perrotine durchgeführt wird und eine bedeutende Industrie darstellt. Der Vorteil des Reserveartikels besteht darin, daß die Faser in keiner Weise angegriffen wird, was bei den oxydierenden Ätzen nicht immer zu vermeiden ist. Dagegen ist die Ausfärbung umständlich, da sie hauptsächlich auf dem Sternreifen erfolgt, was viel Arbeit verursacht.

Die Pappreserven enthalten außer der Verdickung (am besten Gummi) einerseits Substanzen, wie Bleisulfat, Bariumsulfat, Pfeifenton, dann auch Öle und Fette, welche mechanisch wirken und das Eindringen der Küpenflotte in die Faser verhindern, andererseits chemische Agenzien, wie oxydierend wirkende Kupfer- und Bleisalze, welche die Abscheidung einer feinen Indigohaut bewirken und demselben Zweck dienen. Außerdem kann die Wirkung der Reserve noch durch andere Zusätze, anorganische oder organische Salze und Säuren, unterstützt werden. Neben Weiß als Hauptfarbe können noch Gelb, Orange, Olive, Hellblau und Grün erhalten werden. Gelb und Orange entstehen aus den Bleisalzen im Pappdruck durch nachfolgendes Chromieren, Hellblau durch Aufdruck von Weißreserve auf hellblau gefärbtem Grund, Grün bzw. Mischfarben mittels Buntreserven auf hellem Blaugrund. Außerdem können Rot und Rosa mit Eisfarben auf naphtholiertem Gewebe hergestellt werden.

Der Aufdruck der Reserven erfolgt auf gestärktem Gewebe, das vorher zweckmäßig kalandriert wurde, u. zw. vielfach noch von Hand oder auf der Perrotine, teilweise auch auf dem Rouleau. Nachher verhängt man zum Härten der Reserve in der Warmhänge und färbt nach vorhergehender Quellung in Ätzkalkmilch (6%) im Sternreifen auf der Zinkkalk- oder Eisenvitriolküpe, wobei nach jedem Zuge der Sternreifen umzukehren ist. Angeblich kann man durch Aufklotzen von alkalisch wirkenden Substanzen, Ätznatron und Soda, auf die mit Pappreserven bedruckten Stücke die Ausfärbung auch auf der Continueküpe vornehmen (*D. R. P.* 144 286). Nach dem Färben wird getrocknet, dann breit gesäuert und gewaschen. Bei Gelb und Orange behandelt man mit Kalkwasser und chromiert hierauf. Das Orange-Entwickeln erfolgt im Chrombade unter Zusatz von Ätzkalk.

b) Oxydationsätzen auf Indigo. Der Indigo wird durch Oxydationsmittel glatt in Isatin bzw. in weiter abgebaute Oxydationsprodukte übergeführt, die entweder in Wasser oder in verdünnten Alkalien löslich sind und daher von der Faser leicht entfernt werden können. Hierauf beruht eine Reihe von Ätzverfahren, für welche als Oxydationsmittel Chromate, Chlorate bzw. Bromate, Nitrate, selten Ferricyankalium gebraucht werden.

Chromsäureätzung. Die älteste Oxydationsätze verwendet Chromate, welche in verdicktem Zustande auf den küpenblau gefärbten Grund aufgedruckt werden.

Eine darauffolgende Passage durch ein Säurebad (50 *g* Schwefelsäure, 50 *g* Oxalsäure pro 1 *l* bei 60°) bewirkt die Ätzung.

Die Oxalsäure ist nicht zu entbehren; sie kann aber auch in Form von Calciumoxalat der Druckfarbe zugesetzt werden. Die Konzentration der Druckfarbe hängt von der Tiefe des zu ätzenden Blaus ab; für ein dunkles Blau benötigt man etwa 200 *g* Bichromat (mit 70 *g* Soda abgestumpft und mit gebrannter Stärke verdickt). Der Nachteil der Chromatätzung ist der fast unvermeidliche Faserangriff durch die Chromsäure, der sich durch Zutaten gewisser reduzierender Körper, wie Glycerin, Leiogomme, Stärkesirup u. s. w., zum Säurebad vermindern, aber nicht ganz beheben läßt. Besonders fühlbar macht sich die Schwächung bei alkalischer Nachbehandlung (z. B. Seifen).

Wichtig ist die Chromatätze weiter für Buntätzen, welche in der Weise erzeugt werden, daß der aus neutralem Chromat in der nötigen Konzentration bestehenden Druckfarbe unlösliche Pigmente, Zinnober, Chromgelb und -orange, GUIGNETS Grün, Berlinerblau, dann Lacke künstlicher Farbstoffe, Chrysophenin, Cyanosin, p-Nitranilin-β-naphthol u. s. w., einverleibt werden und außerdem Albuminverdickung zugesetzt wird. Beim Passieren durch das Säurebad wird der Indigogrund geätzt und das Albumin koaguliert, wobei der Farbstoff auf der Faser haften bleibt. Der auf diese Weise erzeugte Buntätzartikel gehörte ehemals zu den allerwichtigsten Fabrikationen der Textilindustrie. Durch Aufdruck von Diazo-p-nitranilin mit Chromat auf das naphtholierte Gewebe kann man lebhafte Rotätzen erzielen; doch erhält man dann kein reines Weiß, weil dieses durch die Oxydationsprodukte des Naphthols getrübt wird.

Chloratätzen. Die Chloratätze ist bereits bei den Beizenfarbstoffen besprochen worden. Ihre Anwendung auf Indigo entspricht den dort gegebenen Anleitungen.

Die Ätzwirkung wird durch eine kürzere oder längere Mather-Platt-Passage erreicht; dann wird die Ware durch warme, verdünnte Natronlauge gezogen, wobei die gelben Oxydationsprodukte gelöst werden und die Ätze weiß wird. Bei richtigem Arbeiten tritt kein Angriff der Ware ein; trotz der höheren Kosten hat sich daher die Chloratätze vielfach eingeführt. Sie wird vornehmlich für Weiß gebraucht; doch kann man auch Buntätzen mit Lacken auf mittleren und hellen Tönen erzeugen. Außerdem gestattet diese Ätze, Pararot auf naphtholgeklotztem Stoff neben brauchbarem Weiß zu erhalten (GRANDMOUGIN).

Nitratätze. Obgleich die ätzende Wirkung der Salpetersäure auf Indigo schon lange bekannt ist, ist die Nitratätze verhältnismäßig jüngeren Datums (FREIBERGER, *D. R. P.* 228 694, 249 327, 250 303). Sie stellt sich von allen Oxydationsätzen am billigsten; doch besteht die Schwierigkeit der Anwendung darin, daß der mit verdicktem Natriumnitrat (120—250 *g* pro 1 *l* Druckfarbe) bedruckte Stoff durch eine 67—69° warme Schwefelsäure von 40—45° *Bé* $2^1/_2-2^3/_4''$ gezogen werden muß, was erhebliche Vorsichtsmaßregeln erheischt. Bei richtigem Arbeiten tritt keinerlei Faserschwächung ein, und die Nitratätze hat sich in verschiedenen Betrieben eingeführt. Sie scheint aber nur da von Interesse zu sein, wo es sich um große Produktion handelt. Man kann mit ihrer Hilfe auch Buntätzen erhalten.

Andere Oxydationsätzen. Auch mit anderen Oxydationsätzen ist Indigo ätzbar. Für mittlere und helle Töne kann Ferricyankalium aufgedruckt werden, dessen Wirkung durch eine Alkalipassage erfolgt. Das Verfahren kann mit der Erzeugung unlöslicher Azofarben verbunden werden, wird aber nur wenig angewendet.

Es können noch weitere Oxydationsmittel zum Ätzen von Indigo gebraucht werden, z. B. Chlor bei Gegenwart von Alkali, Bleisuperoxyd bei nachfolgender Säurepassage, Bromate und andere Sauerstoff abgebende Körper. Doch dürften außer den bereits vorhin besprochenen Oxydationsätzen diese nur ausnahmsweise zur Anwendung kommen.

c) Reduktionsätzen. Es besteht übrigens vielfach das Bestreben, die Oxydationsätzen durch die Reduktionsätzen zu ersetzen, die zwar teurer sind, aber keine Schädigung des Stoffes befürchten lassen. Insbesondere hat sich die Hydrosulfitreduktionsätze eingeführt.

Druckt man auf küpenblaugefärbten Stoff eine hydrosulfithaltige Druckfarbe genügender Konzentration bei Gegenwart von Anthrachinonpaste als Katalysator auf, so tritt beim Dämpfen ein Reduktionsprozeß ein, und der Indigo wird zur Leukoverbindung reduziert, welche man durch kochendes, verdünntes Alkali abziehen kann. Diese Ausführung erfordert aber eine sofortige Fertigstellung der Ware nach dem Drucken. Sicherer wird der Ausfall, wenn durch Zusatz geeigneter Substanzen die gebildete Leukoverbindung vor der Oxydation geschützt wird, so

daß eine sofortige Fertigstellung nicht mehr unbedingt notwendig erscheint. Eine solche Substanz ist die Phenyldimethylbenzylammoniumdisulfosäure, die als Zusatz zum Rongalit C als Rongalit CL, CL extra in den Handel kommt. Die beim Ätzprozeß entstehende gelbe Verbindung des Indigoweiß wird durch kochendes Alkali vollkommen abgezogen. Verwendet man dagegen das Benzylphenyldimethylammoniumchlorid unter Zusatz von Zinkweiß, so können beständige gelbe Ätzen erhalten werden, die aus dem Zinksalz des C-Benzylleukoindigos zu bestehen scheinen (*D. R. P.* 231 543, 235 879).

Hydrosulfitweißätze.

160 *g*	Zinkweiß
40 „	Anthrachinonteig 30%
250 „	Rongalit CL
100 „	Wasser
450 „	Gummilösung 1 : 1
1000 *g*	

Hydrosulfitgelbätze.

180 *g*	Zinkweiß
20 „	Glycerin
40 „	Anthrachinonteig 30%
70 „	Leukotrop O
150 „	Rongalit C
540 „	Gummilösung
1000 *g*	

5 Minuten luftfrei dämpfen, dann durch verdünnte kochende Natronlauge (10 cm^3 36° *Be* in 1 *l*) ziehen. Bemerkt sei dann endlich, daß die Reduktionsätzen auch die Herstellung von Buntätzen gestatten; so können beim Hydrosulfit- und Ferrosulfatätzartikel Küpenfarben Verwendung finden, wodurch außerordentlich echte Artikel erzeugt werden (vgl. auch *D. R. P.* 263 647).

Alle Mittel, die zur Herstellung einer Indigoküpe gebraucht werden, können wie das Hydrosulfit auch für den Ätzdruck dienen. So erhält man Weißätzen durch Aufdruck einer *konz.* Ferrosulfatlösung und nachfolgende Passage durch starkes Alkali (*D. R. P.* 253 155, 264 243); weiter kann man Indigo mit Glucose und Alkali ätzen, dann auch mit Zinnsalz und Alkali. Auch mit Zinnacetat können auf dem Dämpfweg weiße und bunte Ätzen erhalten werden, die sich allerdings in die Großpraxis nicht eingeführt haben.

Andere Küpenfarben außer Indigo. Die Ätz- und Reserveverfahren auf anderen Küpenfarben besitzen weniger Wichtigkeit, da sich diese ungleich schwerer als Indigo ätzen lassen. So können die halogenierten Indigo z. B. nur in hellen Tönen mit Chlorat geätzt werden. In gewissen Fällen führen die Hydrosulfitätzen mit mehr oder weniger Alkali zum Ziel, so bei Helindonrot, Helindonscharlach und ähnlichen Küpenfarben, dann bei den Algolfarben in hellen Tönen. Ebenfalls ätzbar sind nach diesem Verfahren die Hydronfarben: Hydronblau und Hydronviolett.

Zur Herstellung echtfarbiger Gewebeimitationen auf Küpenfarben hat die alkalische Rongalit-CL-Ätze speziell im Schleifdruck Anwendung gefunden.

Gut ätzbar sind insbesondere: Anthragelb GC; Indanthrengoldorange G, 3 R; Indanthrenbraun 3 R, Indanthrenrot R; BN extra; Indanthrenrosa B; Anthrabordeaux B extra; Indanthrenrotviolett RRN.

Die nachfolgende Druckfarbe kann hierbei Verwendung finden.

150 *g* dunkel gebrannte Stärke, 200 *g* Wasser, 300 *g* Rongalit CL, 75 *g* Leukotrop W *konz.*, 25 *g* Glycerin, 250 *g* Natronlauge.

Nach dem Aufdruck wird getrocknet, etwa 3′ im Mather-Platt gedämpft und, ohne vorher zu spülen, $^1/_2$ ^{h} kochend geseift.

Die zur Ätzung nötigen mittleren bzw. hellen Färbungen können auf dem Klotzwege hergestellt werden, z. B. nach folgender Vorschrift: 20 *g* Algolfarbstoff, 300 *g* Wasser, 10 *g* Natronlauge (36° *Bé*), 6 *g* Hydrosulfit fest (*I. G.*) auf 1 *l* einstellen.

Man verküpt bei 50°, klotzt 2mal auf der Klotzmaschine und passiert hierauf durch ein Chromierbad mit 5 *g* Kaliumbichromat und 50 cm^3 Essigsäure in 1 *l*, spült und trocknet.

Natürlich kann man mit dem Ätzdruck auf hellen Böden gleichzeitig Schwarz oder eine dunkle Küpenfarbe mitdrucken. Verschiedentlich wird auch der Reservedruck unter Küpenfarben empfohlen. Gewisse nach dem Natronlaugeverfahren entwickelte Küpenfarben können mit einer Chlorat und Weinsäure enthaltenden Druckfarbe oder mit Chromaten und anderen Oxydationsmitteln reserviert werden, während für nach dem Dämpfprozeß zu entwickelnde Farben gefälltes Schwefelkupfer und Ammoniumnitrat Verwendung findet. Dann kann man Reserven ausführen durch Aufdruck von Zinksalzen (Chlorzink), indem man der Küpe zur Ausfärbung Schwefelnatrium zugibt; das Verfahren entspricht dem bei den Schwefelfarben üblichen. Mit Manganbister erhält man auch unter Einhaltung bestimmter Bedingungen weiße und bunte Ätzmuster unter Küpenfarben; doch ist die Ausführung eng begrenzt, da unter anderen Bedingungen statt der Reservewirkung eine Beizenwirkung auftreten kann. Endlich sei erwähnt, daß auch die *konz.* Lösung gewisser Salze der Sulfosäuren aromatischer Nitroverbindungen als Reserve dienen können (insbesondere o- bzw. p-Nitrotoluolsulfosäure, m-nitrobenzolsulfosaures Natrium, Nitroanthrachinonsulfosäure u. s. w.).

Erwähnt sei hier, daß vornehmlich Indanthrenblau RS und Indanthrendunkelblau BO für das kontinuierliche Färben (in dunklen und mittleren Nuancen) von weiß- und buntreservierter Ware auf der Hydrosulfit-Glucose-Küpe Verwendung gefunden haben.

Auf die Verwendung der Küpenfarben zum Illuminieren von Türkischrot, basischen Farben, direktziehenden Farben wurde bereits hingewiesen; sie können aber auch auf Anilinschwarz, Indigosole und ätzbare Naphtholazofarben Verwendung finden. Da übrigens unter den Küpenfarben die Widerstandsfähigkeit sehr verschieden ist, so können die beständigen auch zum Buntdruck der spaltbaren Küpenfarben, so unter anderen von Indigo selbst, benutzt werden, wie schon früher erwähnt wurde.

Die Ausführung geschieht z. B. in der Weise, daß die normale Leukotropätzfarbe für Indigo den Küpenfarbstoff, Eisenvitriol und Zinnsalz enthält; nach dem Drucken wird gedämpft, wobei der Indigogrund geätzt wird, und durch eine nachfolgende Passage durch starke Natronlauge kommt der aufgedruckte Küpenfarbstoff zur Entwicklung. Seit der Einführung der Indigosole läßt sich der Reserveartikel unter Küpenfarben äußerst leicht herstellen. Durch Aufdruck von Farben, welche Alkali, Natriumacetat oder auch Hydrosulfit NF *konz.* enthalten, auf die mit Indigosolen vorgeklotzte, noch nicht entwickelte Ware erhält man rein weiße Reserven. Für Buntreserven können den Druckfarben Küpenfarbstoffe, Chromfarbstoffe oder Rapidfarben zugesetzt werden.

Schwefelfarben. Für die Schwefelfarben kommen sowohl der Ätzdruck wie der Reservedruck in Betracht.

Mit Hilfe der Chloratätze lassen sich eine Reihe von Schwefelfarben ätzen: Thiogenblau B, Thiogenviolett, Thiogenschwarz MR, Thiogendiamantschwarz B, Katigenindigo RL u. a. m. Gelbe und braune Farben sind meist nur ungenügend ätzbar. Die Stärke der Ätze richtet sich wesentlich nach der Tiefe der Färbung; für die schwarzen Töne muß die Aluminiumchloratätze Verwendung finden, während mittlere und helle Töne auch mit der Natriumchloratätze ätzbar sind. Die Chloratätze hat den Übelstand, daß sie in dunklen Tönen leicht Schwächung der Ware bewirkt; sie kommt daher nur für widerstandsfähige Stoffe (z. B. Herrenkonfektionsstoffe) in Betracht. Die Zusammensetzung der Ätzen wurde schon früher angegeben.

Mit Reduktionsätzen läßt sich auch eine erhebliche Anzahl von Schwefelfarben ätzen; auch hier sind die blauen, grünen und violetten Töne meist leicht ätzbar, die schwarzen und braunen Töne schwieriger, während die gelben und orangen Töne kaum angegriffen werden. Die Ätzfarbe besteht, wie bei Indigo, zweckmäßig aus Rongalit CL bzw. aus Rongalit C und Leukotrop W *konz.* (dimethylbenzylphenylammoniumdisulfosaurem Salz) und Zinkweiß als Blende; nach dem Dämpfen gibt man eine heiße Wasserglaspassage (etwa 5 cm^3 pro 1 *l*).

Beim Reserveverfahren hat sich der Aufdruck von Zinksalzen (Zinksulfat, Zinkchlorid 500 *g* pro *l* Druckfarbe z. B.) als empfehlenswert erwiesen; diese ergeben mit dem Schwefelnatrium des Färbebades unlösliches Zinksulfid, welches ein Einfärben an den bedruckten Stellen verhindert. Die mit den Reservefarben bedruckte Ware wird scharf getrocknet und dann auf dem Foulard mit dem Färbebad geklotzt, wobei sie nur zwischen den beiden Quetschwalzen hindurchgeht, indem die untere Walze als Farbzuführungsmittel dient. Nachher folgt ein Luftgang; es wird dann gewaschen, kalt gesäuert, wieder gewaschen und geseift. Bemerkt möge noch werden, daß helle Farben in der Kälte, dunkle Farben heiß geklotzt werden (70—80°).

Man kann auch Buntreserven erzielen, vor allem mit Naphtholazofarben, indem man den Stoff mit Naphtholat behandelt und der Zinkreserve eine Diazoverbindung (von p-Nitranilin, p-Nitroanisidin, α-Naphthylamin u. s. w.) zufügt.

5. Anilinschwarz und Oxydationsfarben.

Anilinschwarz. Da entwickeltes Anilinschwarz bis jetzt nur in ungenügender Weise geätzt werden kann, kommt für diese Farbe bloß das Reserveverfahren in Betracht. Dieses beruht darauf, daß Anilinschwarz nur bei Gegenwart von Säure entsteht und daß Alkalien oder alkalisch wirkende Salze: Natronlauge, Soda, Kreide, Natriumacetat, Rhodanate, Zinkweiß u. s. w. daher seine Entwicklung verhindern und reservierend wirken. Man kann also durch Aufdruck eines der genannten Mittel ein überdrucktes Anilinschwarz in einem Gründelmuster abwerfen, aber auch gleichzeitig mit dieser Operation einen ätzbaren Boden ausätzen; so Tanningrund mit Natronlauge, Tonerdebeize mit alkalischem Natriumcitrat u. s. w. Es wird sich im allgemeinen empfehlen, die Reserve vorzudrucken und das Schwarz (Dampfschwarz, Vanadinschwarz) zu überdrucken; man entwickelt im Mather-Platt, chromiert, wäscht und seift.

Ein außerordentlich wichtiger Artikel ist das Klotzanilinschwarz mit weißen und bunten Reserven, der allgemein nach seinem Entdecker als PRUD'HOMME-Artikel bezeichnet wird.

Die Ware wird auf dem Foulard mit einem Anilinschwarzklotz präpariert, der salzsaures Anilin, Natriumchlorat und Ferrocyankalium im richtigen Verhältnis enthält, dann auf der Hotflue getrocknet. Die Ware kommt bei richtigem Trocknen, welches bei möglichst niedriger Temperatur erfolgen soll, hellgelb gefärbt heraus; es hat also keine Schwarzbildung stattgefunden. Diese tritt erst beim Dämpfen ein; wird das farblose Stück durch den Mather-Platt genommen, so kommt es

schwarzgrün heraus und wird beim nachfolgenden Chromieren vollkommen schwarz; es entsteht Glattschwarz. Druckt man aber auf die nicht gedämpfte Ware eine alkalische Farbe, so kann man die Entwicklung des Schwarz an den bedruckten Stellen verhindern, es entstehen also weiße Muster auf schwarzem Grunde. Auf diese Weise wird der sog. Trauerartikel, den man früher mit Citratätze auf Eisenbeize und nachfolgendem Ausfärben in Blauholz ausführte, jetzt fast durchweg hergestellt. Die alkalische Reserve kann sehr verschieden zusammengesetzt sein; Natronlauge ergibt ein gutes Weiß, doch muß der Dämpfapparat sehr trocken sein, da sonst leicht Fließen eintritt; vielfach nimmt man daher auch Natriumacetat, allein oder in Verbindung mit Sulfiten, Kreide und Zinkweiß, welches ein prachtvolles, plastisches Weiß ergibt.

Wichtig ist dann die Herstellung bunter Muster, die nach verschiedenen Methoden erfolgen kann. Entweder benutzt man Körperfarben oder Lackfarben, die man der alkalischen Reserve zufügt und mittels Albumins fixiert. Bei Verwendung von Mineralfarben erhält man selbstredend außerordentlich lichtechte Buntfarben; doch erteilt das koagulierte Albumin dem Stoff immer eine gewisse Härte, die bei Rauhartikeln stören kann.

Es können in solchen Fällen die basischen Farben verwendet werden, die man direkt in die acetathaltige Farbe eingeben kann (eine alkalische Farbe kann natürlich nicht gebraucht werden); zum Fixieren setzt man eine Zinkverbindung (Zinkacetat, Zinkweiß z. B.) zu. Das gebildete Ferrocyanzink bildet eine Beize für die basischen Farben, die auf diese Weise sehr lebhafte, wenn auch nicht besonders echte Töne ergeben. Verwendbar sind unter anderen Auramin, Thioflavin, Thioninblau, Methylviolett, Rhodamin 4 G, Safranin u. s. w. Eine bessere Fixierung der basischen Farben erzielt man durch Zusatz von etwas Albumin zur Druckfarbe oder, indem man dem Klotzschwarz etwa 5 *g* Tannin pro 1 *l* zufügt. Man kann die Ware auch mit 10 *g* Katanol O und 1 *g* Soda in 1 *l* klotzen, mit Anilinschwarzklotz übersetzen und die basischen Farben mit Natriumacetat, Kaliumsulfit und Zinkweiß aufdrucken. In echter Ausführung erzeugt man den Ätzartikel mit basischen Farben nach GRAFTON, wenn man den Stoff mit Tannin-Brechweinstein beizt, trocknet, mit Anilinschwarz klotzt, wieder trocknet, und nun die Buntfarben aufdruckt. Oder man kann die basischen Farben fixieren, unter Zusatz von Tannin bei Gegenwart von Phenol, mit Hydrosulfit und Natriumacetat zum Reservieren des Schwarz. Der so erzeugte Artikel ist viel echter, aber die Ausführung sehr umständlich, so daß er wohl selten erzeugt wird.

Zur Illumination des PRUD'HOMME-Schwarz können weiter auch direktziehende Farben und Schwefelfarben verwendet werden, die sich alkalisch fixieren, aber verhältnismäßig selten dienen. Dann hat man auch Beizenfarben als Reserven unter Anilinschwarz gebraucht; diese Ausführung bietet aber wenig Interesse.

Will man den echtfarbigen Artikel erhalten, so dürfte es übrigens zweckmäßiger sein, Küpenfarben zu gebrauchen, welche alkalisch gedruckt werden und daher als Reserve unter Schwarz wirken.

Da die stark alkalischen Farben, die für Küpenfarben gebraucht werden, zur Hofbildung neigen, empfehlen HALLER und KURZWEIL (*D. R. P.* 408 414) die Anwendung einer Druckfarbe, welche außer der üblichen Reserve (Acetat, Sulfit, Schlämmkreide u. s. w.) noch Sulfoxylat, Eisenvitriol, Zinnsalz sowie den nötigen Küpenfarbstoff enthalten. Man dämpft nach dem Drucken zur Entwicklung des Schwarz und passiert dann, bei 70°, durch eine Natronlauge von 20° *Bé*, wobei die farbige Reserve entsteht, wäscht, säuert und seift in üblicher Weise.

Die zum Aufdruck nötigen Lacke, die entweder aus Mineralfarben oder durch Fällen geeigneter Anilinfarbstoffe hergestellt sind (z. B. Cyanosin für Rosa), werden meist von Spezialfabriken bezogen, welche auch die zum Ätzen von Küpenblau nötigen Lacke liefern. Man findet im Handel auch Reservefarben vor, die bloß mit Verdickung und Acetat aufzudrucken sind; sie enthalten geeignete basische Farben und Zinkoxyd.

Vorschriften für PRUD'HOMME-Schwarz.

Anilinschwarzklotzbad: 90 *g* Anilinsalz in 200 *g* Wasser, 50 *g* Ferrocyankalium in 300 *g* Wasser, 35 *g* Natriumchlorat, 325 *g* Wasser. — Weißreserve I: 500 *g* Gummiwasser 1 : 1, 250 *g* Natriumacetat, 150 *g* Schlämmkreide, 100 *g* Wasser. — Weißreserve II: 200 *g* Zinkweiß, 600 *g* Tragant 60 : 1000, 200 *g* Kaliumsulfit (45° *Bé*). — Buntreserven mit basischen Farben: 25 *g* basischer Farbstoff, 100 *g* Wasser, 600 *g* Tragantschleim, 150 *g* Zinkoxyd, 75 *g* Natriumacetat, 25 *g* Öl, 25 *g* Terpentin.

Die Fertigstellung erfolgt in der Weise, daß nach dem Drucken und Trocknen 2′ im Mather-Platt gedämpft, dann chromiert (5 *g* $Na_2Cr_2O_7$ in 1 *l*, 50°) und gewaschen wird. Mitunter gibt man auch Soda zum Chrombad oder passiert direkt durch Soda- oder Wasserglaslösung.

Durch Chromieren erhält man ein rötliches Schwarz, welches daher kräftiger erscheint. Es sei übrigens bemerkt, daß für Buntilluminationen ein helleres Schwarz gebraucht werden kann als für Glattschwarz oder mit Weiß geätztes Schwarz, da durch die Begleitfarben das Schwarz tiefer erscheint.

Der eben geschilderte PRUD'HOMME-Artikel erfreut sich einer ausgedehnten Verwendung und gehört zu den wichtigsten klassischen Fabrikationen der Kattundruckerei. Als einziger Übelstand ist allerdings zu erwähnen, daß die geklotzten Stücke der Oxydation wegen an demselben Tage bedruckt werden müssen, was ein hastiges, unruhiges Arbeiten bedingt. Einige Fabriken arbeiten daher wohl auch in der Weise, daß sie die Weiß- und Buntreserven auf weiße Ware drucken und dann mit Anilinschwarzbrühe klotzen, eine Operation, welche nach unbegrenzter Zeit erfolgen kann. Die Druckreserven enthalten für Weiß Zinkoxyd, für bunte Farben basische Farbstoffe neben Zinkoxyd.

Das Klotzen erfolgt in der Weise, daß die Ware nicht durch das Klotzbad, sondern zwischen den Walzen des Foulards hindurchgeht. Die untere Walze, welche einen größeren Durchmesser hat als die obere, taucht in die schwach verdickte Klotzbrühe und dient als Zuführungswalze. Die Ware läuft dann direkt auf eine Zylindertrockenmaschine, wo sie getrocknet wird; die Entwicklung erfolgt genau wie in der ursprünglichen Ausführung. Das Verfahren eignet sich allerdings weniger für feine Muster, die besser durch Aufdruck auf die vorpräparierte Ware erzeugt werden.

Bezüglich des Anilinschwarzklotz sei noch bemerkt, daß nach TSCHILIKIN (Textilber. 8, 265 [1927]) ein Anilinölzusatz, der mitunter zur Abstumpfung des Anilinsalzes geübt wird, wenig wirtschaftlich ist; eher angezeigt erscheint ein Tragantzusatz. EHRENZWEIG (*D. R. P.* 314 660) empfiehlt die Zugabe von p-Phenylendiamin und von Rhodanammon (etwa 30 *g* pro 1 *l*), wodurch die vorzeitige Schwarzbildung zurückgehalten wird.

Oxydationsbraun. Der PRUD'HOMME-Artikel läßt sich in ähnlicher Ausführung mittels anderer Basen herstellen, die bei der Oxydation gefärbte Produkte ergeben. So erhält man Dunkelblau mit o-Toluidin und p-Xylidin, Braun mit p-Phenylendiamin, p-Aminophenol, m-Aminophenol, Dianisidin (Ortamin) u. s. w.

Größere Bedeutung hat nur das Oxydationsbraun, erhalten mit p-Phenylendiamin (Paramin *I. G.*) allein oder mit m-Aminophenol (Fuscamin) nuanciert, mit welchem man durch geeignete Mischung Rotbraun, Bisterbraun, Olivebraun, glatt oder weiß und bunt gemustert, erzeugen kann. Besonders für den Rauhartikel finden diese Töne als Bisterersatz Verwendung.

6. Naphtholazofarben.

Die auf der Faser erzeugten Naphtholazofarben können entweder weiß und bunt reserviert oder weiß und bunt geätzt werden. Das erste Verfahren ist das ältere; es ist vielfach durch die modernen Ätzverfahren verdrängt worden, wird aber immerhin noch angewendet. Zur Erzeugung von Reserven druckt man auf den mit Naphthol präparierten Stoff geeignete Substanzen auf, welche die Diazolösung verändern, so daß sie nicht mehr kuppelt, oder das β-Naphthol zerstören, verändern oder unlöslich machen, so daß es unwirksam wird.

Der gewünschte Zweck läßt sich durch zahlreiche Mittel erzielen; durch Reduktionsmittel wie Zinnsalz, Sulfite, welche die Diazolösung in Hydrazin überführen, starkes Alkali, welches die Diazolösung inaktiviert, Fällungsmittel, z. B. Tannin, welche das Naphthol unlöslich machen, dann durch Oxydationsmittel (Persulfat), starke organische Säuren, früher auch durch Aufdruck von Phenylhydrazinsulfosäure (Reserve H.) u. s. w. Unterstützt wird die Reservewirkung durch geeignete mechanische Mittel, wie Kaolin, Wachse, Fette u. s. w. Nach dem Aufdruck der Reserve und Trocknen wird, wie für Glattware üblich, im Diazobad ausgefärbt.

Zinnsalzreserve (mit etwa 500 *g* Zinnsalz pro 1 *kg* Gummifarbe) liefert für das α-Naphthylaminbordeaux gute Resultate; bunte Muster erhält man durch Zusatz reduktionsbeständiger basischer Farbstoffe, wie Thioflavin, Methylenblau, Rhodamin u. s. w., die sich auf der Zinnfettbeize fixieren; die Echtheit kann durch Tanninzusatz erhöht werden.

Das Begleitschwarz wird mit Blauholz erzeugt und dem Diazobad dann vorteilhaft etwas Bichromat zugesetzt. Bei weißen Mustern allein ist ein nachträgliches Säuern anzuraten, um den gelben Ton des Weiß zu entfernen. Derselbe Artikel läßt sich auf das β-Naphthylaminrot anwenden, nicht aber auf Pararot, welches ungenügend reserviert wird. Beim Pararot ist die Sulfitreserve empfehlenswert; verdicktes Kaliumsulfit (750 *g* Kaliumsulfit von 45° *Bé*, 250 *g* British-Gum-Pulver) liefert unter Pararot gute Weißreserven und hat auch den Vorteil, daß eine Faserschwächung beim Trocknen ausgeschlossen ist. Dagegen eignet sich für bunte Farben die Sulfitreserve weniger.

Für bunte Muster, besonders großflächige Muster, auf Pararot ist das Tanninverfahren sehr bequem, welches besonders auf gerauhter Ware viel verwendet wird. Die Druckfarbe enthält basischen Farbstoff, Tannin und eine organische Säure; sie wird auf den naphtholierten Stoff gedruckt; dann wird scharf getrocknet oder ev. kurz gedämpft. Man färbt hierauf in der Diazolösung aus, passiert durch Brechweinstein, wäscht und seift. Als Reserve unter Tanninfarben und Rot kann eine Zinnsalz und Brechweinstein enthaltende Druckfarbe benutzt werden.

In etwas umständlicher, aber echterer Weise kann der Artikel auch so ausgeführt werden, daß man die basischen Farben auf Weiß druckt, wie gewöhnlich 1^h ausdämpft, dann, ohne zu waschen, mit β-Naphtholpräparation mit einer Picotwalze pflatscht, trocknet und in der Diazolösung ausfärbt.

Die Zinnsalz-, Sulfit- und Tanninreserven sind die wichtigsten Reserven auf Naphtholfarben; weniger wichtig ist die Persulfatreserve, welche nur für den Blau-Rot-Artikel mit Dianisidinblau und Pararot dient.

Der Reserveartikel bedingt wie der PRUD'HOMME-Artikel ein hastiges Arbeiten, da die naphtholgeklotzten Stücke an demselben Tage bedruckt und ausgefärbt werden müssen, weil die Präparation, wenn sie keinen Brechweinstein enthält, sehr rasch braun wird. Infolgedessen hat sich hier vielfach der Ätzartikel eingeführt, der das Ätzen der fertiggefärbten Ware, insbesondere von Pararot und Naphthylaminbordeaux,

bezweckt und wohl fast ausschließlich mit Hydrosulfitätzen durchgeführt wird, da die Zinnsalzätzung und die Alkali-Glucose-Ätzung jetzt nur mehr historisches Interesse besitzen dürften.

Sehr leicht und glatt kann Pararot geätzt werden mit Hilfe einer Druckfarbe, die je nach Stärke des Musters etwa 200–300 *g* Rongalit pro 1 *kg* enthält. Ähnlich ätzen sich Chrysoidinbraun, Nitranilinorange, Aminoazobenzolrot u. s. w., die mit Ausnahme des Brauns weniger in Betracht kommen.

Das α-Naphthylaminbordeaux dagegen wird von dieser Ätzfarbe nicht glatt geätzt; um die Ätzwirkung einzuleiten, ist der Zusatz verschiedener, katalytisch wirkender Substanzen notwendig, wie Indulinscharlach, Patentblau, Dimethylphenylbenzylammoniumchlorid und besonders Anthrachinon, welches in Pastenform der Druckfarbe (200 *g* Rongalit C und 20 *g* Anthrachinonpaste 1 : 1 pro 1 *l* Druckfarbe) zugegeben wird. Bedingung zur Erzielung guter Resultate ist allerdings ein Mather-Platt, der ein luftfreies Dämpfen bei einer Temperatur von etwa 100–105° gestattet, da sonst die Ätzwirkung schwieriger zu erzielen ist.

Durch Zusatz reaktionsbeständiger basischer Farben (Auramin, Thioflavin, Methylenblau, Thioninblau, Flavophosphin) zur Hydrosulfitätze können bunte Ätzen erhalten werden; es ist aber hierbei zu beachten, daß ein Zusatz von Anilin oder Phenol angezeigt erscheint, da die Druckfarben keine Essigsäure enthalten dürfen, welche eine Zersetzung des Hydrosulfits bewirken würde. Andererseits können aber auch Chromfarbstoffe (reduzierte Gallocyanine, z. B. Chromocyanin) mit Chromacetat fixiert werden. Nach dem Drucken wird 5′ gedämpft, dann ev. durch ein Brechweinsteinbad passiert oder chromiert, gewaschen und geseift.

Vorschriften für den Ätzartikel auf Pararot und Naphthylaminbordeaux.

Weißätze auf Bordeaux: 200 *g* Rongalit C, 80 *g* Wasser, 700 *g* Gummilösung 1 : 1, 20 *g* Anthrachinonpaste 1 : 1.

Ätzweiß auf Pararot: 250–300 *g* Rongalit C, 750–700 *g* Gummilösung 1 : 1.

Buntätze auf Bordeaux: 30 *g* basischer Farbstoff, 30 *g* Glycerin, 10 *g* Essigsäure, 100 *g* Wasser, 410 *g* Stärke-Tragant-Verdickung, 50 *g* Phenol, 100 *g* Tanninlösung 1 : 1, 130 *g* Rongalit C, 130 *g* Gummilösung 1 : 1, 10 *g* Anthrachinonpaste 30%.

Buntätze auf Pararot: 20–30 *g* basischer Farbstoff mit 150 *g* Rongalit C, 85 *g* Anilin und 300 *g* Gummilösung 1 : 1. – 240 *g* Gummilösung 1 : 1 mit 120 *g* Alkohol und 80 *g* Tannin.

Buntätze mit Chromfarbstoff: 100 *g* Chromfarbstoff in Teig, 180 *g* Wasser, 400 *g* Stärke-Tragant-Verdickung, 130 *g* Gummilösung 1 : 1, 130 *g* Rongalit C, 10 *g* Anthrachinonpaste 30%, 50 *g* Chromacetat (20° *Bé*).

Die mit den Naphtholen der AS-Reihe hergestellten Färbungen zeigen hinsichtlich ihrer Ätzbarkeit sehr verschiedenes Verhalten.

Einige von ihnen sind bereits mit Rongalit C (30%) reinweiß ätzbar (so namentlich Naphthol AS-BS mit Echtscharlach G, GG-Base, Echtrot GG, 3 GL, B-Base u. s. w.). Andere verlangen einen Anthrachinonzusatz (3% Teig) zur Rongalitätze, z. B. Naphthol AS mit Echtscharlach G, RC-Base; Naphthol AS-BO mit Echtgranat B oder GC-Base, ferner Naphthol AS-BS mit Echtblausalz B u. s. w. Bei einer dritten Klasse von Färbungen muß die Ätzwirkung durch Zusatz von Leutrop W oder durch Verwendung von Hydrosulfit CL bewirkt werden (so bei Naphthol AS-SW oder Naphthol AS-BO mit Echtscharlach-RC-Base; Naphthol AS-BO mit Echtgranat-B-Base; Naphthol AS mit Echtblausalz B u. s. w.).

Endlich sind gewisse Färbungen nicht rein weiß ätzbar. Die Ätzen werden 5′ im Schnelldämpfer bei 102° gedämpft, dann 2′ durch ein kochendes Bad mit 5 *cm*³ Natronlauge (34° *Bé*) und 5 *g* Seife pro 1 *l* geführt, dann gespült.

Für Buntätzen wird man im allgemeinen Küpenfarben verwenden, die den entsprechend zusammengesetzten Rongalitfarben beigefügt werden.

Es lassen sich aber mit den Naphtholfarben noch weitere Kombinationen ausführen. Druckt man auf den gefärbten Stoff eine citronensäurehaltige Farbe auf und überdruckt mit der Weißätze, so kommt diese an den vorgedruckten Stellen nicht zur Wirkung; wir haben hier also eine Verbindung von Ätze und Reserve.

Wird ein Pararot mit einem schwachen Anilinschwarzklotz foulardiert, so erhält man beim Entwickeln der Farbe durch Dämpfen ein Dunkelflohbraun (sog. Superpositionspuce), welches man weiß und rot reservieren kann. Für Rot genügt der Aufdruck von Natriumacetat allein; für Weiß muß Rongalit und Natriumacetat verwendet werden.

Weiter kann man Naphtholazofarben auf Küpenblau erzeugen, indem man den Stoff naphtholiert und dann die verdickte Diazofarbe mit Chromat aufdruckt und durch Säure passiert (z. B. p-Nitranilinrot, p-Nitro-o-anisidinrot) oder mittels Chlorats durch Dämpfen ätzt. In letzterem Falle kann auch Weiß gleichzeitig erzeugt werden. Wird dagegen der mit Naphthol geklotzte hellblaue Stoff mit einer Reserve unter Rot überdruckt, so erhält man beim Ausfärben oder Bedrucken mit Diazo-p-nitranilin blaue Muster auf dunkelbraunem Grunde. Es kann auch Weiß zugegen sein, wenn der küpenblaugefärbte Stoff vorher oder nachher mit weißen Mustern geätzt wird.

Rote Ätzmuster auf Anilinschwarz durch Aufdrucken von β-Naphtholalkali, Dämpfen und nachheriges Ausfärben in diazotiertem p-Nitranilin zu erzeugen, geht nicht besonders gut, da an den Begrenzungsstellen hellere Zonen entstehen. Besser ist es schon, das weißgeätzte Anilinschwarz nach der Fertigstellung mit Naphthol zu behandeln und dann auszufärben. Man erhält auf diese Weise den beliebten Rot-Schwarz-Artikel, der natürlich auch durch Aufdruck von Schwarz auf Rot erzielt werden kann; in letzterem Falle können dann auch Ätzfarben mit verbunden werden.

7. Kondensationsfarben, Albuminfarben, Mineralfarben.

In den vorstehenden Kapiteln sind die wichtigsten Ätz- und Reserveverfahren besprochen; es mögen hier weniger gebrauchte Methoden ganz kurze Erwähnung finden.

Kondensationsfarben. Das aus Nitrosodimethylanilin-Chlorhydrat und Resorcin hergestellte Nitrosoblau läßt sich weiß und bunt reservieren; es eignet sich dieser Artikel besonders für Rauhware, da dem Stoff keinerlei Härte erteilt wird. Die Ausführung gestaltet sich derart, daß die Ware mit einer geeigneten Klotzbrühe geklotzt wird, welche außer den genannten Komponenten noch Tannin enthält; die gelb aus der Hotflue kommende Stoffbahn wird dann mit Sulfitreserve, ev. unter Natronlaugezusatz für Weiß und mit sulfitbeständigen basischen Farbstoffen (Malachitgrün, Auramin, Rhodamin, Safranin u. s. w.) für bunte Farben bedruckt. Für Buntreserven kann man übrigens auch Zinnsalz verwenden. Nach dem Bedrucken entwickelt man im Mather-Platt bei 100°, dann wird durch Brechweinstein gezogen, gewaschen und geseift.

Es kann der vorstehende Artikel auch nach der Art des Indigo-Reserveartikels ausgeführt werden, indem die Reserven auf Weiß gedruckt werden; dann wird im Nitrosoblaubad geklotzt, getrocknet und wie oben entwickelt.

Das Dinitrosoresorcin gibt, in alkalischer Lösung (Ammoniak) geklotzt, durch nachträgliches Dämpfen je nach der Konzentration Cachou- bis Brauntöne, die sich mittels Sulfits weiß und auch bunt reservieren lassen. Benutzt man die Auflösung in Borax, so kann man durch Zusatz von Chromacetat, alkalischer Kupferbeize u. s. w. die Töne nach Olive hin verändern. Doch dürfte man im allgemeinen die Oxydationsbraun diesen Kondensationsbraun vorziehen.

Durch Zusatz von rotem Blutlaugensalz zur ammoniakalischen Lösung des Dinitrosoresorcins kann man Dunkelgrün erhalten; dann läßt sich auch das Nitroso-β-naphthol-Eisengrün reservieren; die verschiedenen Musterungen werden verhältnismäßig selten und eher auf geätzter Eisenbeize durch Färben ausgeführt.

Albuminfarben. Zinksalze (Zinksulfat, Chlorzink), in *konz.* Lösung verdickt aufgedruckt, wirken als Reserve unter überdruckten Albuminfarben. Nach dem Dämpfen passiert man durch ein warmes Kreidebad, wäscht und seift, bis die Reservestellen vollkommen weiß sind. Durch Zusatz von Zinksulfat und China-Clay zur Chromatreserve auf Indigo kann diese als weiße Ätzreserve unter überdruckten bunten Chromätzfarben dienen (ROMANN und GRANDMOUGIN).

Mineralfarben. Eisenchamois wird mit citronensaurem Natrium reserviert, welches die Fällung des Eisenoxydhydrats verhindert.

Ein wichtiger Artikel war früher der Ätzartikel auf Manganbister; dieser kann durch Zinnsalz weiß und durch reduktionsbeständige Farbstoffe (Kreuzbeeren, basische Farben u. s. w.) bunt geätzt werden. Das Bisterbraun hat seiner Schweißunechtheit wegen viel an Bedeutung verloren; es kann durch eine schwache Anilinsalzpassage echter gemacht werden. Es läßt sich übrigens mit Hilfe des Oxydationsbrauns und des Azobrauns in einfacherer Weise herstellen.

Berlinerblau und HAVRANEKS Grün lassen sich durch alkalische Mittel wie Zinkweiß und Kreide, Sulfit reservieren; doch haben die so ausgeführten Töne, die zwar lichtecht, aber alkaliunecht sind, nur noch geringe Bedeutung. Mitunter kombiniert man Pararot mit Berlinerblau für den Rot-Blau-Artikel; unter beiden Farben kann dann Kaliumsulfit als Reserve Verwendung finden. Eine alkalische Bleilösung wirft überdrucktes Anilinschwarz ab; nach dem Verhängen zur Entwicklung des Anilinschwarz kann durch Chromieren und Orange-Entwickeln der beliebte Orange-Schwarz-Artikel erhalten werden.

Kombinierte Ätz- und Reserveartikel. Außer den beschriebenen Ätz- und Reserveverfahren sind verschiedene Kombinationen derselben möglich, die alle aufzuzählen deshalb schon nicht möglich ist, weil nach Bedarf neue ersonnen werden können. Eine Reihe solcher Verfahren wurde bereits gelegentlich besprochen; es sollen hier nur einige wenige Beispiele noch angeführt werden.

Das früher erwähnte Superpositionspuce aus hellem Anilinschwarz auf Pararot, welches rot, weiß und bunt illuminiert wurde, kann man auch erzeugen, indem man einen direkten schwarzen Azofarbstoff hell ausfärbt (z. B. 2% Diaminnitrazolschwarz B) und dann mit Rot überfärbt. Durch Aufdruck von Rongalitätze erhält man weiße Muster, da sowohl der direktziehende Farbstoff wie das Pararot weggeätzt werden, während die Chloratätze rote Muster ergibt, weil der direkte Farbstoff vom Chlorat zerstört wird und Pararot oxydationsbeständig ist.

Klotzt man in Indigo hellblau gefärbten Stoff mit Naphtholpräparation und überdruckt eine Sulfitreserve, so erhält man beim nachherigen Ausfärben ein Konversionspuce mit hellblauen Mustern. Durch Aufdruck einer Chloratreserve und Dämpfen wird der hellblaue Grund geätzt; es entstehen also weiße Stellen in den blauen Mustern, während die Konversionsfarbe durch Wegätzen des Blaus rot wird; im fertigen Muster sind also vorhanden: Weiß, Hellblau, Rot und Puce. Trotz der anscheinend umständlichen Ausführung werden solche Artikel hin und wieder ausgeführt.

Überhaupt kann der Indigogrund zu vielfachen Fabrikationen Anlaß geben. Eine alkalische Chromatätze auf Indigo wirft überdrucktes Anilinschwarz ab; man erhält also beim Fertigstellen weiße Ätzmuster auf blauem Grunde mit schwarzer Musterung.

Ätzt man einen indigoblauen Boden mit einer Aluminiumchloratätze, so kann man durch nachfolgendes Degummieren die Tonerde fixieren. Man erhält dann durch Ausfärben mit Alizarin rote, mit Kreuzbeeren gelbe, mit Kreuzbeeren und Methylenblau grüne Muster. Gleichzeitiger Aufdruck einer Natriumchloratätze ergibt weiße Ätzmuster neben bunten Farben; man kann dann noch Blauholzschwarz mitdrucken.

Druckt man auf naphtholpräparierten Stoff ein Passermuster mit α-Diazonaphthalin, überdruckt mit Zinnsalzreserve und färbt in Bordeaux aus, so wird der erste Druck von der Zinnreserve nicht angegriffen, und man erhält denselben Effekt, den wir bereits durch Aufdruck von Citronensäure-

reserve unter Hydrosulfitreserve auf glattgefärbtes α-Naphthylaminbordeaux kennenlernten. Man würde jetzt wohl dieser letzten Ausführungsart den Vorzug geben. Dieses Beispiel ist deshalb lehrreich, weil es zeigt, daß derselbe Effekt auf verschiedenen Wegen erzielt werden kann.

Vom ökonomischen Standpunkt aus wäre allerdings zu bemerken, daß es das Bestreben sein muß, den gewünschten Effekt in möglichst wenigen Operationen zu erreichen, den Stoff also bloß einmal durch die Druckmaschine zu schicken. Einige der obenerwähnten Ausführungen verlangen 2maligen Druck, was nicht nur die Herstellungskosten erheblich erhöht, sondern auch den Übelstand hat, die Produktion der Druckmaschinen wesentlich herabzusetzen.

Endlich sind dann noch Ausführungen möglich, welche mit dem Aufdruck von Farben eine Veränderung der Gewebeoberfläche bewirken (z. B. Kreppartikel); diese Verfahren sollen an späterer Stelle zur Sprache kommen.

Baumwollgarndruck.

Bunte Baumwollgarne können nach verschiedenen Methoden erzeugt werden, so in der Spinnerei durch Zusammenzwirnen verschieden gefärbter Baumwollfäden (Moulinés), dann auf dem Färbewege und schließlich auf dem Druckwege. Diese letztere Methode soll hier kurz besprochen werden (Flammdruck, Chinés).

Die mechanische Ausführung des Druckes selbst kann in verschiedener Weise erfolgen, je nachdem es sich um Strangdruck oder eigentlichen Kettendruck handelt. Wird das Garn in Strangform vorgelegt, so dienen für einfarbige Muster vor allem die Perldruckmaschine, für Buntfarben die Buntdruckmaschine (GEBR. DONATH NACHF., Chemnitz). Das ausgebreitete Garn wird mit Reliefwalzen bedruckt, denen durch eine entsprechende Vorrichtung die Druckfarbe zugeführt wird. Nach dem Bedrucken ist das Garn in gleichbleibenden Abständen mit gleich breiten, ein- oder mehrfarbigen Streifen bedruckt. Außerdem gibt es Maschinen, in denen das Garn in einzelnen Fäden oder in Kettenform bedruckt wird, was auf Faden- bzw. Kettendruckmaschinen oder auch auf der Walzendruckmaschine erfolgen kann, wenn durch die Kettenfäden in regelmäßigen Abständen einige Schußfäden durchgezogen sind.

Das zum Drucken nötige Rohgarn wird mit Wasser allein, ev. unter Zusatz von etwas Soda, unter Druck ausgekocht und für helle Farben und Weiß schwach gechlort. Zu energische chemische Behandlung ist zu vermeiden, da sonst die Drucke nachher leicht fließen. In solchen Fällen ist zur Verhütung des Fließens eine Vorstärkung des Garnes empfehlenswert. Aus demselben Grunde werden gefärbte Garne zum Ätzen oder zum Überdruck zweckmäßig unter Ausschluß von Fett- oder Ölbeizen gefärbt.

In chemischer Hinsicht decken sich die Garndruckverfahren vielfach mit den ausführlich behandelten Gewebedruckverfahren, so daß eine eingehendere Besprechung hier unnötig erscheint. Ausgeführt wird im Garndruck der Aufdruck basischer Farben mit Tannin (z. B. Methylenblau und bunte Anilinfarben), dann von Beizenfarben (vornehmlich Alizarinrot und -rosa sowie andere Alizarinfarben), Oxydationsfarben (Anilinschwarz, Diphenylschwarz) und Naphtholazofarben (Pararot, α-Naphthylaminbordeaux u. s. w.).

Außerdem wird der Ätzdruck ausgeübt sowohl für Weiß wie für Buntätzen. So kann man Reserven und PRUD'HOMME-Schwarz ausführen; dann direkte und Naphtholazofarben mit Reduktionsmitteln ätzen. Bemerkt möge werden, daß Oxydationsätzen der leicht eintretenden Faserschwächung wegen nicht angewendet werden. Auch basische Farben lassen sich mit alkalischem Sulfit ätzen. Weiter kann man natürlich 2farbige Effekte in der Weise erzielen, daß man auf vorgefärbtes Garn in hellen oder mittleren Tönen (z. B. Schwarz) aufdruckt.

Die Herstellung der Druckfarben erfolgt, wie für den Kattundruck angegeben, und auch ihre Zusammensetzung ist ähnlich. Da die Farben wie beim Handdruck ziemlich stark aufgetragen werden, ist ihre Konzentration im allgemeinen geringer als im Walzendruck. Für Färbungen, die nicht gewaschen werden sollen, benutzt man Tragantverdickung, für die anderen Farben saure Stärke-, Stärke-Tragant- oder saure Stärke-Tragant-Verdickung.

Die Zusammensetzung der Farben möge aus folgenden Rezepten ersehen werden.

Basischer Farbstoff: 10 *g* Farbstoff, 25 *g* Essigsäure (7° *Bé*), 10 *g* Acetin, 414 *g* Wasser, 500 *g* Tragant 75:1000, 1 *g* Weinsäure, 40 *g* essigsaures Tannin 1:1.

Alizarinblau: 35 *g* Alizarinblau-SB-Pulver, 380 *g* Wasser, 550 *g* Verdickung, 35 *g* Chromacetat (20° *Bé*).

Alizarinrot auf ungeöltes Garn: 250 *g* Weizenstärke-Tragant-Verdickung, 20 *g* Lizarol D, 50 *g* Essigsäure 50%ig, 40 *g* Alizarinrot 20%ig, 545 *g* Wasser, 45 *g* Aluminiumrhodanat (12° *Bé*), 15 *g* Aluminiumacetat (11° *Bé*), 20 *g* Calciumacetat (18° *Bé*), 5 *g* Zinnoxalat (16° *Bé*), 10 *g* Weinsäure 1 : 10.

Nach dem Drucken wird in der Hänge getrocknet, dann zur Entwicklung der Farben in entsprechenden Dämpfapparaten gedämpft, wobei Dämpfzeit, Druck des Dampfes u. s. w. sich nach den Farben richten. Mitunter kommt das Garn nach dem Dämpfen sofort unbehandelt zur Ablieferung, während in anderen Fällen Nachbehandlungen nötig sind, wie Antimonpassage für basische Farben, Kreidebad für Beizenfarben, Chrombad für Anilinschwarz u. s. w. Hieran können nach Bedarf noch Seifen, Malzen (bei stärkehaltigen Verdickungen) und Chloren angeschlossen werden.

Wolldruckerei.

Allgemeines. Der Wolldruck ist entsprechend der verschiedenen Faserart vom Baumwolldruck erheblich verschieden, wenigstens was die chemischen Verfahren und die Wahl der Farbstoffe anbelangt, während in mechanischer Hinsicht keine wesentlichen Unterschiede bestehen. Gedruckt wird die Wolle auf der Walzendruckmaschine in ähnlicher Weise wie die Baumwolle, nur ist für eine weiche, elastische Bombage des Presseurs zu sorgen. Vielfach üblich ist noch der Handdruck für bunte Muster (Tücher, Schals u. s. w.); die Ausführung erfolgt auch hier, wie früher angegeben wurde. Nur ist zu beachten, daß, da der Farbenauftrag absatzweise erfolgt, leicht sog. Überfallstellen entstehen, und es ist wichtig, daß diese nicht sichtbar werden. Es spielt hierbei die Wahl der Farbe und der Verdickung eine wichtige Rolle, auch die Geschicklichkeit des Druckers ist von Bedeutung. Die Entwicklung der Farben erfolgt fast ausschließlich durch Dämpfen; auf der Faser erzeugte Farben, die beim Kattundruck außerordentlich wichtig sind, spielen im Wolldruck nur eine untergeordnete Rolle. So kommt es, daß der Wolldruck verhältnismäßig einfacher ist als der Baumwolldruck und nicht die vielen Kombinationen aufweist, die den letzteren so vielseitig gestalten. Auch im Wolldruck kennt man direkten Druck, Ätz- und Reservedruck, und zum Teil decken sich die bestehenden Verfahren mit den bereits besprochenen, so daß dieses Kapitel sehr kurz gefaßt werden kann. Bei der Wollbehandlung ist dann endlich nicht zu vergessen, daß diese tierische Faser starke alkalische Behandlungen nicht verträgt; hierdurch werden auch viele Druckverfahren des Kattundrucks ausgeschaltet.

Vorbereitung der Wolle für den Druck. Die zum Drucken bestimmten Gewebe — vor allem kommen Wollmusselin und Wollflanell in Betracht — müssen verschiedenen vorbereitenden Operationen unterworfen werden, welche zunächst den Zweck haben, sie zu reinigen und zu bleichen. Meist werden die Gewebe zuerst gesengt, dann fixiert, d. i. durch warmes Wasser im breiten Zustande genommen und aufgerollt, um ein späteres Eingehen zu verhindern. Hierauf folgt die Entfettung mit Seife, ev. unter Zusatz von Soda oder Ammoniak, die meist im Strang ausgeführt wird. Nur Wollmusselin mit in der Kettenrichtung verlaufender Seideeinlage muß breit behandelt werden. Das eigentliche Bleichen erfolgt mit Bisulfitlösung durch längere Einwirkung in der Kälte oder durch kurzes Dämpfen, ferner auch in der Schwefelkammer, seltener wohl mit Hydrosulfit NF durch kurzes Dämpfen. Eine gute, wenn auch teure Bleiche wird mit schwach alkalischem Wasserstoffsuperoxyd erzielt. Da diese in der Kälte ausgeführt wird, ist sie auch dann nötig, wenn das Gewebe durch die alkalische Behandlung des Seifens infolge der Verfilzung seine charakteristische Bindung verlieren würde (z. B. Wollsatins).

Chloren. Die eben erwähnten Operationen bezwecken, die Wolle vor dem Bedrucken zu entfetten und zu bleichen. Es würde aber die so vorbereitete Stoffbahn den Druck nur sehr schwer annehmen, wenn sie nicht vorher die Operation des Chlorens durchmachen würde. Diese macht die Wolle netzbarer, so daß die Druckfarben leichter eindringen; außerdem bedingt sie einen viel tieferen Ausfall der aufgedruckten Farben. Das Chloren besteht in der Behandlung der Wollstoffe mit verdünnter Chlorkalklösung und Säure, und man hat es in der Hand, die Chlorierung mehr oder weniger weit zu treiben, je nach dem beabsichtigten End-

zweck. Bei weißbödiger Ware chloriert man schwächer als bei dunkelbödiger Ware, auch deshalb, weil starkes Chloren leicht Vergilben des Weiß beim Dämpfen bewirken kann. Man kann ungefähr annehmen, daß pro 1 *kg* Wollstoff etwa 10 bis 25 *g* aktives Chlor verbraucht werden sollen. Bemerkt sei ferner, daß das Chloren auch vor dem Schwefeln erfolgen kann; dies ist bei Walkware (z. B. Flanell) mitunter üblich; schließlich sei auch erwähnt, daß gechlorte Ware nicht mehr walkfähig ist.

Das Chloren erfolgt entweder bei geringer Lieferung im Strang oder auf der Breitchlormaschine, wenn es sich um große Partien handelt. Man kann Chlorsoda und Salzsäure verwenden oder Chlorkalk und Schwefelsäure; ersterer Ansatz ist natürlich teurer, wird aber trotzdem dem zweiten öfters vorgezogen, obgleich auch mit diesem gute Resultate erhalten werden. Die Breitchlormaschine, die im wesentlichen aus einer Rollenkufe besteht, enthält z. B. auf 1500 *l* Wasser 15 *l* Chlorsoda (7⁰) und 4 *l* Salzsäure (20⁰ *Bé*); die durch Rollen breit geführte Ware verbleibt etwa 1–1½′ im Bade. Es muß durch Nachbessern dafür gesorgt werden, daß die Chlorlösung ihre Stärke beibehält, was durch Titrieren mit Indigocarmin leicht kontrolliert werden kann. Die so chlorierte Ware kann für Weißböden dienen, während für farbige Böden eine 2- oder ev. 3malige Passage notwendig ist; oder man gibt eine Breitchlorpassage und chloriert hierauf noch im Strang bis zum gewünschten Grade. Nach dem Chloren wird gut gewaschen und schließlich getrocknet.

Die Wolle ist jetzt zum Drucken vorbereitet. Einige Koloristen geben der Wolle mitunter eine Zinngrundierung, indem man sie breit durch Stannat von 3–6⁰ *Bé* passiert, aufrollt, einige Zeit liegen läßt und dann durch Schwefelsäure von 1⁰ *Bé* passiert, wäscht und trocknet. Die Ware erhält hierdurch einen besonders wolligen Griff; da die Operation aber kostspielig ist, ist sie vielfach in Wegfall gekommen und wird meistens vermieden. Vielleicht dürfte diese Passage früher auch deshalb besonders wertvoll gewesen sein, weil man viele Holzfarben druckte, die auf Zinnbeize sehr lebhafte Lacke ergaben; bei den Anilinfarben erscheint jedoch diese Präparation überflüssig. Gleichfalls nur ausnahmsweise dürfte die Präparation der Wollstücke mit verdünnter Glycerinlösung (3⁰ *Bé*) vorgenommen werden. Nun kommen die Wollstücke zum Drucken, welches in der schon angedeuteten Weise erfolgt.

Farben für den Wolldruck. Da sehr viele Farbstoffe, vornehmlich saure Farbstoffe und basische Farbstoffe u. s. w., direkt die Wolle anfärben, gestaltet sich die Zusammensetzung der Druckfarben für den direkten Druck verhältnismäßig einfach. Diese bestehen aus der verdickten Farbstofflösung, welche zwecks besserer Fixierung der Farbstoffe geeignete Zusätze erhält.

Sehr geeignet hierfür ist die Weinsäure, von der etwa 25–50 *g* pro 1 *kg* Druckfarbe gebraucht werden. Billiger natürlich ist die Oxalsäure, noch billiger die Schwefelsäure, die aber nur in wenigen Fällen in Betracht kommt, da sie zwar für die Wollfaser unschädlich ist, für die Mitläufer beim Drucken und Dämpfen aber gefährlich werden kann. Wird durch Zusatz von Säure der Farbstoff (bzw. die Farbsäure) gefällt, so kann man zur Fixierung auch weinsaures oder oxalsaures Ammonium, mitunter auch bloß Ammoniak der Druckfarbe zusetzen. Die typische Zusammensetzung einer Wolldruckfarbe ist daher folgende:

Farbstoff 50 *g*, Wasser 200 *g*, Verdickung 700 *g*, Weinsäure 50 g.

Natürlich können bei schwerer löslichen Farbstoffen entsprechende Lösungsmittel, wie Essigsäure, Ameisensäure, Acetin, Weingeist u. dgl. m., Verwendung finden, deren Menge von der Farbstoffmenge und der Löslichkeit des Farbstoffs abhängig ist. Sehr oft ist Glycerinzusatz üblich, welcher die Aufnahmefähigkeit der Faser erhöht und besonders den zum Dämpfen nötigen Feuchtigkeitsgrad der Wolle erteilen soll.

Bezüglich der Verdickungen wäre zu bemerken, daß für den Wolldruck nur leicht auswaschbare Verdickungen in Frage kommen, die dem Wollstoff keinerlei Härte erteilen. Stärke oder Stärke-Tragant-Verdickungen sind daher meist ausgeschlossen bzw. können nur für Konturen benutzt werden. Für dunkle Böden (Schwarz und Blau) verwendet man eine Verdickung aus Tragant und gebrannter Stärke; für helle und mittlere Böden können Gummi, Kunstgummi, British Gum, Dextrin, überhaupt die meisten löslichen gummiartigen Verdickungen Anwendung finden. Die reinsten Farben liefert Senegalgummi, der aber vielfach des Preises wegen durch Kunstgummi ersetzt wird. Bei der Auswahl der letzteren ist zu beachten, daß sie der Wolle eine gelbe Färbung erteilen, die den Ton beeinflußt. Das Anfärben kann durch geringen Bisulfitzusatz behoben werden; doch ist dieser Zusatz nicht immer ratsam.

Basische Farben, die besonders auf nicht chlorierter Wolle gebräuchlich sind, können durch Tanninzusatz echter gemacht werden; bei Resorcinfarben erhält man feurigere Töne durch Zusatz von Zinnsalz. Die eigentlichen Beizenfarbstoffe müssen zur Fixation außer der organischen Säure noch eine entsprechende Beize, wie Chromacetat, Chromfluorid, Tonerdesulfat u. s. w., enthalten; sie werden meist nur für Passerfarben verwendet, und nur da, wenn an die Ware erhöhte Echtheitsansprüche gestellt werden. Als Verdickung gebrauche man British Gum oder gebrannte Stärke, da Gummiverdickungen mit Chrombeizen leicht koagulieren und der Wolle einen harten Griff erteilen.

Der direkte Wolldruck.

Der direkte Wolldruck gestaltet sich also verhältnismäßig einfach, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich ist. Ähnlich wie beim Kattundruck wird man sich durch passende Auswahl saurer Farbstoffe: gelb, rot, blau, grün u. s. w. eine Reihe von Stammfarben herstellen, aus denen einerseits durch Coupierung die helleren Töne, andererseits durch passende Mischung von 2 bzw. von 3 Farben Mischtöne erhalten werden können. Für Dunkelblau, Schwarz und einige andere Bodenfarben hat man vielfach feststehende Farben, die meist unverändert zur Verwendung kommen. Es braucht wohl kaum ausgeführt zu werden, daß bei der großen Anzahl von Wollfarbstoffen das gewünschte Ziel in sehr verschiedener Weise erreicht werden kann und die Auswahl vielfach nur nach persönlichen Gesichtspunkten erfolgt. Doch ist außer der Preisfrage noch zu beachten, daß auch die Löslichkeit berücksichtigt werden muß, da sowohl sehr schwer lösliche wie zu leicht lösliche Farbstoffe wenig geeignet erscheinen. Erstere geben leicht unegale Drucke; bei letzteren ist Gefahr vorhanden, daß sie sich ungenügend fixieren und daher beim Waschen das Weiß anfärben. Dieser Umstand ist deshalb wichtig, weil eine reinigende Operation des Weiß, wie das Chloren beim Kattundruck, für die Wolle nicht durchführbar ist (man kann höchstens eine schwache Hydrosulfitpassage mit nachfolgendem Dämpfen anwenden).

Für Gelb und Orange kann man verwenden: Tartrazin O, Flavazin S, Echtgelb, Brillantgelb, verschiedene Orange, die alle mit Säure fixiert werden. Chinolingelb und Auramin dienen im Handdruck, wo auch noch die Zinnlacke natürlicher Farbstoffe (z. B. Kreuzbeeren) Verwendung finden.

Für Rot eignen sich die Ponceaumarken (Ponceau 3R, Neucoccin, Naphtholrot u s. w.), die man durch Zusatz von Rhodamin schönen kann. Ein sehr lebhaftes, aber schwer zu druckendes Rot erhält man mit Orange II und Rhodamin. Für Rosatöne spielen die Rhodaminmarken, entsprechend coupiert, eine wichtige Rolle, auch in gewissen Fällen die Eosinfarbstoffe.

Für mittlere und helle Blau dienen die Patentblau, Cyanol, Cyanin, Säureblau u. s. w. entweder allein oder in Verbindung mit den Säureviolett; für Grüntöne Mischungen von Gelb und Blau, die mittels Rot nach Olive abgedunkelt werden. Brauntöne erzeugt man vielfach durch Mischung; ein sehr kräftiges, volles Braun ergibt die ammoniakalische Lösung von Dinitrosoresorcin.

Für Bordeaux und Granattöne verwendet man die entsprechenden Azofarbstoffe bzw. tönt man die Ponceau durch Zusatz von Violett ab.

Eine besondere Erwähnung verdienen die Blauböden und Schwarzboden. Dunkelmarineblau erzeugt man durch Aufdruck von blauen Azofarbstoffen in entsprechender Konzentration (z. B. Azosäureblau) oder von Indulinsulfosäuren (Echtblau, verschiedene Marken), die dann, weil die Sulfosäuren unlöslich sind, am besten mit Ammoniumoxalat oder -tartrat zu drucken sind. Empfehlenswert ist weiter bei dunklen Böden ein gewisser Zusatz von Natriumchlorat, um die reduzierende Wirkung der Wolle und der Verdickung zu beheben.

Für Schwarz dienen nur noch Azofarben (Naphthol-, Brillant-, Säure-, Wolldruckschwarz u. s. w.), die in zahlreichen Marken in den Handel gebracht werden und in einer Konzentration von 50—100 *g* pro 1 *kg* Druckfarbe gute Resultate ergeben. Man kann Schwarz auch durch Mischung erzeugen; solche Schwarz kommen in vereinzelten Fällen zur Anwendung; für Konturen dient mitunter auch Lackschwarz.

Vorschriften für direkte Farben auf Wolle.

Orange: 25 *g* Orange II, 250 *g* Wasser, 675 *g* Gummiwasser, 25 *g* Weinsäure, 25 *g* Glycerin.

Rosa: 25 *g* Rhodamin 6 G, 250 *g* Wasser, 675 *g* Gummiwasser, 25 *g* Ammoniak, 25 *g* Glycerin.

Rot: 50 *g* Ponceau 3 R, 10 *g* Rhodamin B, 200 *g* Wasser, 690 *g* Gummiwasser, 50 *g* Weinsäure.

Dunkelblau: 250 *g* Echtblau in Teig, 5 *g* Natriumchlorat, 70 *g* Wasser, 500 *g* gebrannte Stärke-Tragant-Verdickung, 50 *g* Glycerin, 125 *g* Ammoniumtartrat, flüssig.

Schwarz: 80 *g* Azosäureschwarz 3 GL, 200 *g* Wasser, 620 *g* gebrannte Stärke-Tragant-Verdikkung, 10 *g* Natriumchlorat, 15 *g* Ammoniumoxalat, 50 *g* Ammoniak, 25 *g* Glycerin.

Die Befestigung der Farben nach dem Druck erfolgt durch den Dämpfprozeß, der ein Einfärben der Wolle an den bedruckten Stellen bezweckt. Es ist hierbei zu beachten, daß im Gegensatz zur Baumwolle und zur Seide, wo die Ware trocken gedämpft wird, um ein Auslaufen der Farben zu verhüten, die Wolle feucht gedämpft werden muß, da nur unter diesen Umständen kräftige Töne erhalten werden. Ferner verträgt die Wolle nicht das Dämpfen unter Druck; es werden zum Dämpfen gemauerte oder eiserne Dämpfkufen benutzt, in denen nur ganz geringer Überdruck vorhanden ist.

Um der Wolle die nötige Feuchtigkeit zuzuführen, wird vielfach so verfahren, daß die trocken aus der Trockenstube der Druckmaschine kommende Ware in befeuchtete Wolltücher eingerollt wird und hier kurze Zeit verbleibt; dann wird mit trockenen Mitläufern in der früher geschilderten Weise ein Sack gebildet, der etwa 1 h gedämpft wird. Der Grad der Befeuchtung ist durch die Erfahrung bedingt und hängt sowohl von der Farbe wie vom Muster ab; daher lassen sich hier eingehendere

Angaben nicht machen. Für schwere Wolldruckware wird mitunter sogar etwas Wasser in die Dämpfkufe gegeben, damit der Dampf gesättigt sei. Man kann die bedruckte Wolle auch auf dem Continuedämpfapparat dämpfen. Die weißbödige Ware wird dann in der Weise befeuchtet, daß sie auf einer entsprechenden Befeuchtungsmaschine (WELTER) gegen ein endloses feuchtes Wolltuch kurze Zeit angedrückt wird, bevor sie in die Dämpfkufe gelangt. Bödige Ware kann unter Einhaltung besonderer Vorsichtsmaßregeln auch kontinuierlich so gedämpft werden, daß man sie gegen durch Einspritzen befeuchtete Mitläufer laufen läßt.

Helle Pflatschtöne (Rosa, Ciel u. s. w.) werden durch eine Mather-Platt-Passage genügend fixiert. Nach dem Dämpfen folgt das Waschen, welches am besten auf der Haspelwaschmaschine, also ohne Quetschwalzen, erfolgt. Bei dunklen Böden, insbesondere Schwarz, kann hauptsächlich bei warmem Wasser (im Sommer) leicht ein Einfärben des Weiß erfolgen; man sorge daher für möglichste Erneuerung des Wassers in der Maschine. Steht fließendes Wasser zur Verfügung, so kann man durch Einhängen zunächst die Hauptmenge des Farbüberschusses entfernen und dann auf der Waschmaschine fertig waschen. Weißbödige Ware wird durch leichtes Spülen geläutert. Es ist empfehlenswert, aber nicht unbedingt nötig, die Wolle nach dem Waschen durch ein schwaches Säurebad (1 *g* Schwefelsäure pro 1 *l*) zu ziehen; dann wird geschleudert und in der Hänge oder auf dem Trockenzylinder getrocknet.

Wollätz- und Reservedruck.

Für den Ätzdruck auf Wolle kommen wohl nur Reduktionsätzen in Betracht, vornehmlich Zinnsalzätzen und Hydrosulfitätzen. Dieselben Ätzen können im Reservedruck unter überwalzten Farben dienen. Dann kann man Weiß- und Buntreserven unter Anilinoxydationsschwarz nach einem im Baumwolldruck ähnlichen Verfahren ausführen (vgl. *D. R. P.* 247 495).

Zinnsalzätzen. Da die Wollfaser säurebeständig ist, können die Zinnsalzätzen bedeutend saurer als im Kattundruck gehalten werden; außerdem wird ihre Wirkung durch Zusatz von Weinsäure, Citronensäure u. s. w. mitunter noch verstärkt. Die Zinnsalzätze ist besonders für Buntätzen empfehlenswert, da reines Weiß besser mit Hydrosulfitätzen erzeugt wird. So erhält man mit ihr den wichtigen Blau-Rot-Artikel, dann Grün auf Rot, Blau auf Dunkelgelb u. s. w. Bedingung ist selbstredend, daß der Boden durch Zinnsalz ätzbar sei. Für die Buntätzen verwendet man reduktionsbeständige Farben, Thioflavin, Chinolingelb O, Fuchsin, Safranin, Patentblau V, Methylviolett u. s. w., als Zusatz zur Weißätze.

Für die Bodenfarben kommen hauptsächlich Azofarbstoffe in Betracht: Tartrazin, Orange II, Ponceau, Azosäureblau, Azosäureschwarz u. s. w., die in gewohnter Weise in der gewünschten Tiefe mit 4% Schwefelsäure und 10% Glaubersalz hergestellt werden. Auch hier benutzt man meist chlorierte Wolle. Bei großen Lieferungen, z. B. in Rot, kann das Ausfärben auch auf dem Foulard erfolgen durch 2malige Passage in der entsprechend *konz.* Farbstofflösung und nachheriges Trocknen auf der Hotflue.

Die mit den Ätzen bedruckte Ware wird $^1/_2$ h feucht gedämpft, gewaschen und ev. kalt gesäuert (10 cm^3 Salzsäure [22° *Bé*] pro 1 *l*), worauf erneutes Waschen erfolgt.

Hydrosulfitätzen. Die älteste Form der Hydrosulfitätze ist die Bisulfit-Zinkstaubätze, welche jetzt noch ihrer Billigkeit wegen im Handdruck gebraucht wird, im Walzendruck dagegen vollständig durch die Hydrosulfitätze mit den beständigen Hydrosulfiten, wie Hydrosulfit NF *konz.* und Rongalit C, ersetzt worden ist. Für den Wollätzdruck gebraucht man vielfach die W-Marken (z. B. NFW), welche Zinkweiß als Blende enthalten; es kann auch Bariumsulfat oder Lithopone Verwendung finden. Durch die Hydrosulfitätze werden die Azofarbstoffe gespalten und andere Farbstoffe in Leukoverbindungen übergeführt, die durch weitergehende Einwirkung zerstört werden.

Während nun verschiedene Farbstoffe bei der Reduktion in farblose Spaltungsprodukte zerfallen, die beim Waschen entfernt werden, gibt es andererseits Fälle, in denen geringe Reste der Spaltungsprodukte sich durch nachträgliche Oxydation auf der Faser bräunen oder wieder schwach anfärben. Der Ätzartikel mit Hydrosulfit, der auf Wolle eine große Bedeutung erlangt hat, verlangt daher eine genaue Kenntnis der anzuwendenden Farbstoffe, da andernfalls schwere Übelstände auftreten können. Die meisten Farbenfabriken haben daher eine geeignete Auswahl ihrer Farbstoffe getroffen, insbesondere haben sie durch passende Mischungen Ätzschwarz und Ätzblau in verschiedenen Marken hergestellt, da diese beiden Töne die wichtigsten sind. Von diesen seien vornehmlich erwähnt: Ätzblau B, Ätzblau B, G; Ätzschwarz BF, BN u. a. m., Ätzschwarz BF, BN u. a. m.

Die Herstellung der Färbungen erfolgt auf chlorierter Wolle, z. B. für Wollmusseline mit sauren Farbstoffen; für echtfarbige Ware (Herrenkonfektion) können auch mit Bichromat entwickelte Färbungen verwendet werden, da die direkten sauren Färbungen nicht genügende Echtheit aufweisen. Auch für Buntätzen ist die Hydrosulfitätze verwendbar, indem man der Ätze entsprechende Farbstoffe zufügt: Chinolingelb, Phosphin, Rhodamin, Methylenblau u. s. w., die ohne Fixationsmittel auf die Wollfaser aufgehen. Durch gleichzeitigen Aufdruck von Schwarz auf hellere und mittlere Böden lassen sich außer den bunten und weißen Ätzen noch schwarze Muster erzielen.

Ätzweiß: 150 *g* Rongalit C, 425 *g* Stärkeverdickung, 250 *g* Zinkweiß, 75 *g* Wasser, 90 *g* Albuminverdickung 1:1, 10 *g* Ammoniak.

Zur Entwicklung der Ätze genügt ein Dämpfen von 3—5′ im luftfreien Mather-Platt mit feuchtem Dampf; bei Gegenwart von dunklen Illuminationsfarben muß 1 h gedämpft werden. Hierauf wird gewaschen und ev. gesäuert.

Wollgarndruck und Kammzugdruck.

Der Wollgarndruck wird in ähnlicher Weise ausgeführt wie der Baumwollgarndruck, nur unter Verwendung der im Wolldruck gebräuchlichen Druckfarben, u. zw. für die Zwecke der Buntweberei, der Teppichfabrikation u. dgl. m. Man kann auch hier das Wollgarn im Strang oder als Kette bedrucken; letztere Druckart ist besonders für den Teppichgarndruck üblich, in dem auch besondere Maschinen (z. B. System HOFFMANN) gebraucht werden. Für den Garndruck dient dagegen die schon früher erwähnte Buntdruckmaschine.

Vor dem Bedrucken müssen die betreffenden Wollgarne (Teppichgarne, Stück- und Zephyrgarne u. s. w.) entfettet, gebleicht und gechlort werden. Die Garne werden zunächst auf einem Spannrahmen in warmem Wasser eingebrüht, dann mit Seife und Soda entfettet, hierauf in der Schwefelkammer gebleicht. Das Bleichen kann auch mit Wasserstoffsuperoxyd oder Natriumsuperoxyd in bekannter Weise erfolgen. Das Chloren bewirkt man durch Umziehen des Garnes in einem mit Chlorkalk und Schwefelsäure angesetzten Bade, wobei etwa 3–5% Chlorkalk vom Garngewicht gebraucht werden; hierauf wird gründlich gewaschen und getrocknet.

Die Herstellung der Druckfarben entspricht den im Wolldruck angegebenen Anleitungen; nur müssen die Druckfarben dünner gehalten werden. Als Verdickung dienen Tragantschleim, British Gum und Leiogummi, mitunter auch, wie im Kammzugdruck, aus Seetang, Moosen, Flechten erhältliche billigere Verdickungen. Nach dem Drucken wird getrocknet, 1—2 h feucht gedämpft und gewaschen.

Der Kammzugdruck, nach seinem Entdecker auch Vigoureuxdruck genannt, wird durch Bedrucken des entfetteten Kammzugbandes mit geriffelten Walzen ausgeübt. Je nach der Rifflung der Walze können die auf den Kammzug gedruckten Querstreifen größere oder kleinere Abstände aufweisen; auch kann das Verhältnis zwischen Weiß und Farbe in weiten Grenzen abgeändert werden.

Je nachdem der Vigoureuxdruck für Damenkonfektion oder für die echte Herrenkonfektion erwünscht ist, erfolgt die Auswahl der Farbstoffe. Im ersten Fall gebraucht man vornehmlich Säurefarbstoffe, die in bekannter Weise fixiert werden; im zweiten Fall sind Beizenfarbstoffe zu verwenden, die mittels Chromacetats oder -fluorids fixiert werden. Letztere Beize fixiert die Farbstoffe besser, gibt aber der Wolle leicht einen harten Griff, wodurch ihre Spinnfähigkeit beeinträchtigt wird. Ein Zusatz von Tournantöl oder Ricinusöl wirkt vorteilhaft. Die Neolanfarben (Ciba), welche Chromverbindungen der o-Oxyazofarbstoffe sind, eignen sich ebenfalls für Erzeugung echter Drucke, ev. unter Zusatz von Chromacetat und Ammoniumtartrat. Nach dem Drucken wird der noch feuchte Kammzug in Bündeln gedämpft, wobei eine 2stündige Dämpfzeit bei Chromfarben nötig ist. Man läßt dann über Nacht liegen, wäscht und seift auf der Plättmaschine (Lisseuse); dann wird getrocknet und der Kammzug weiter auf Garn versponnen.

Seidendruckerei.

Da bunte, seidene Ware meist auf dem Webstuhl hergestellt wird, wobei man außerdem in vorteilhafter Weise beschwerte Seide verwenden kann, während der Seidendruck vielfach unbeschwerte Seide benötigt, ist dieser verhältnismäßig wenig verbreitet und auf wenige Zentren beschränkt (Lyon, Zürich, Krefeld, Mülhausen). Weiter ist die Seidenfaser eine tierische Faser; daher zeigt der Seidendruck vielfach Ähnlichkeiten mit dem Wolldruck; doch sind auch verschiedene im Kattundruck übliche Druckverfahren auf den Seidendruck übertragbar. Auch für die Seide sind üblich der direkte Druck, der Ätz- und Reservedruck.

Vorbereitung der Seide zum Drucken. Die vielfach aus China und Japan importierten Seidengewebe (Pongés, Canton, Foulard, Taffetas u. s. w.) werden meist mit etwa 30% Marseiller Seife, ev. unter Zusatz von Soda, warm geseift, was entweder im Strang auf einer Haspelkufe oder breit auf der Rollenkufe erfolgen kann. Man wird die eine oder andere Maschine vorziehen, je nach der Bindungsart und der Schwere des Seidenstoffes; beim Seifen auf den Haspeln entstehen leicht Schleifstellen, die sich beim Breitseifen nicht bilden können. Hierauf wird gewaschen und dann mit Schwefelsäure (3 *g* pro 1 *l*) oder Salzsäure (4%) abgesäuert, gespült und getrocknet. Für viele Fälle ist die so vorbereitete Ware genügend rein; für Weißböden ist ein Bleichen mit schwefliger Säure oder mit alkalischem Wasser-

stoffsuperoxyd gegebenenfalls notwendig. Mitunter gibt man der Seide eine Zinnpräparation vor dem Drucken; diese ist aber nur für bestimmte Farben zu gebrauchen, nicht für Beizenfarben, deren Töne hierbei verändert würden. Vor dem Drucken wird die Ware aufgerollt, wobei vorkommende Fältchen mit Hilfe entsprechender Ausbreitungsvorrichtungen (z. B. Extenseur BOTTEX, Lyon) entfernt werden müssen.

Die Herstellung der Druckfarben erfolgt, wie in den früheren Kapiteln angegeben wurde. Als Verdickungsmittel eignen sich besonders gummiartige Verdickungen, vor allem Senegalgummi, dann Industriegummi und British Gum. Stärkehaltige Verdickungen sind mit Ausnahme des Druckens von Konturen zu vermeiden.

Direkter Druck. Die wie vordem gereinigte Ware wird entweder von Hand oder auf der Walzenmaschine bedruckt. Obgleich im Prinzip der Druck wie bei der Baumwolle und Wolle erfolgt, so sind doch einige Vorsichtsmaßregeln beim Druck von bödiger Ware zu beobachten, da die wenig aufsaugfähige Seidenfaser die Farbe sehr ungleich annimmt. Um daher glatte Böden zu erhalten, muß nach der Bodendruckwalze noch eine Wasserwalze gebraucht werden, welche den eben erfolgten Aufdruck ebnet. Will man bei mehrhändigen Mustern ohne Wasserwalze auskommen, so kann man auch so verfahren, daß man die größere zu bedruckende Fläche (z. B. Boden oder breite Streifen) nicht, wie gewöhnlich, in die letzte Hand nimmt, sondern in die vorletzte, so daß der mit dem bödigen Muster bedruckte Stoff nochmals durch eine Walze gehen muß (man nimmt z. B. das Dunkeloliv in die letzte Hand).

Da die Seidenstoffe dünn sind, schlägt die Farbe sehr leicht durch; will man das Durchschlagen verhindern, so müssen entsprechend dicke Farben verwendet werden. In manchen Fällen ist dagegen das Durchschlagen erwünscht, damit rechte und linke Seite vollkommen gleich seien, wodurch der Fettreserveartikel nachgeahmt werden kann. Man benutzt dann dünne Farben, die man, wenn möglich, noch warm druckt. Außerdem wird durch eine auf die Druckwalze folgende Wasserwalze ein vollkommenes Durchschlagen des Druckes erreicht.

Auf Seide können Säurefarbstoffe und basische Farbstoffe Verwendung finden, die unter Zusatz von Weinsäure wie im Wolldruck fixiert werden. Direkte Farbstoffe werden zweckmäßig unter Zusatz von Natriumphosphat und Glycerin fixiert. Die Echtheit solcher Farben dürfte für den Weißbodendruck vollkommen ausreichen, wenn nicht ganz echte Ware verlangt wird. Dann muß man Beizenfarben verwenden, welche in üblicher Weise mit Tonerdebeizen oder Chromacetat zu befestigen sind, wohl auch die Neolanfarben (*Ciba*). Als Verdickung gebrauche man dann British Gum oder Dextrin, da die Gummiverdickungen von Chrombeizen koaguliert und hart werden.

Für bödige Muster wird meistens nur eine beschränkte Anzahl von Farben verlangt, vor allem Schwarz und Blau, dann Braun, Rot und helle Farben in verschiedenen Tönen. Vielfach gebraucht man hierzu basische Farben, deren Echtheit man durch Tanninzusatz zur Druckfarbe erhöht. So kann man Dunkelblau erzeugen mit Muscarin, welches man mit Malachitgrün oder Methylviolett nuancieren kann, Rot mit Safranin, ev. mit Auramin nach Gelb nuanciert, Braun mit Bismarckbraun. Zu Schwarz kann man Mischungen von Fuchsin mit Auramin und Malachitgrün u. s. w. verwenden oder nimmt dann schwarze Azofarbstoffe (Naphthylaminschwarz, Azosäureschwarz u. s. w. bzw. Mischungen verschiedener Farbstoffe).

Vorschriften für Seidendruckfarben.

Basischer Farbstoff mit Tannin: 25 *g* Safranin, 150 *g* Essigsäure (6° *Bé*), 75 *g* Wasser, 600 *g* Senegalgummiverdickung 1 : 1, 75 *g* Tannin in 75 *g* Essigsäure.

Basischer Farbstoff ohne Tannin: 20 *g* Rhodamin 6 G, 100 *g* Essigsäure (6° *Bé*), 600 *g* Wasser, 250 *g* Industriegummi, Pulver, 30 *g* Weinsäure.

Saurer Farbstoff: 20 *g* Orange II, 360 *g* Wasser, 600 *g* Senegalgummi 1 : 1, 20 *g* Weinsäure.

Direkter Farbstoff: 30 *g* Chrysophenin, 340 *g* Wasser, 600 *g* Gummiwasser, 30 *g* Natriumphosphat.

Beizenfarbstoff: 150 *g* Alizarinblau SR in Teig, 150 *g* Wasser, 550 *g* British-Gum-Verdikkung 1 : 1, 30 *g* Glycerin, 20 *g* Weinsäure, 100 *g* Chromacetat (20° *Bé*).

Nach dem Drucken wird in der Trockenstube getrocknet, wobei des leichten Trocknens wegen nur wenige Walzen einzuschalten sind. Das Dämpfen zum Befestigen der Farben muß mit möglichst trockenem Dampfe ausgeführt werden[1], da sonst leicht Fließen der Drucke eintritt. Für Seide kommt wohl nur das Sackdämpfen in Frage, indem man zum Einrollen frisch getrocknete, am besten noch

[1] Entgegen den Angaben in DÉPIERRE I, 70.

warme Mitläufer benutzt. Es empfiehlt sich sogar, vor dem Aufrollhaspel eine gewölbte Dampfplatte aufzustellen, über welche sowohl Mitläufer wie bedruckte Ware vor dem Aufrollen geführt werden. Selten ist das Dämpfen auf dem Sternreifen; das Dämpfen dauert 1—1½ Stunden ohne Druck.

Nach dem Trocknen wird gewaschen, um die Verdickung herauszulösen und den überschüssigen Farbstoff zu entfernen, was auf dem Haspel erfolgt, der zweckmäßig durch ein Baumwollstück angetrieben wird, um ein Schleifen der leichten Seidenware zu verhindern. Hat man basische Farben unter Tanninzusatz gebraucht, so passiert man vor dem Waschen durch Brechweinstein (5 *g* pro 1 *l* bei 30°) und wäscht wie oben. Nach dem Waschen kann schwach abgesäuert werden; dann wird geschleudert und getrocknet.

Ätzdruck auf Seide. Größere Bedeutung besitzt der Ätzdruck der Seide, der auf mit ätzbaren Farben gefärbter oder bedruckter Seide zur Verwendung kommt. Wichtig sind vor allem die Zinnsalzätzen und Hydrosulfitätzen für den Walzendruck, während Zinkstaubätzen nur noch im Handdruck in Gebrauch sind.

Die Zusammensetzung der Zinnsalzätze entspricht der im Wollätzdruck üblichen; für Weißätze benutzt man Zinnsalz, für Buntätze werden zinnsalzbeständige Triphenylmethanfarbstoffe oder andere Farbstoffgruppen zugegeben. Durch Zinnsalz ätzbar sind vor allem saure Azofarbstoffe und direktziehende Farbstoffe, doch ist eine genaue Kenntnis derselben vonnöten, um zu wissen, ob der Reinheitsgrad des erzielten Weiß für Weißätze oder Buntätze genügt. Man kann dies durch Vorversuche feststellen oder benutzt die in den Handbüchern der Farbenfabriken geführten Verzeichnisse.

Für Weißätzen können z. B. dienen: Orange II, Metanilgelb, Ponceau 3 R, Azosäureblau, Azosäureschwarz, Benzopurpurin 10 B, Azoblau, Benzoazurin R, Benzobraun GG u. a. m.

Die Zinnsalzätzen geben nicht immer reines Weiß und zeigen ferner noch den Übelstand, daß sie die Seidenfaser angreifen können. Man benutzt daher vielfach Hydrosulfitätzen, für welche das bereits beim Wollätzverfahren Gesagte ebenfalls gilt. Die Hydrosulfitätze gibt nicht nur bei vielen Azofarben gutes Weiß; sie ist auch auf verschiedenen Triphenylmethanfarbstoffen, namentlich in lichteren Tönen, anwendbar. Selbstredend lassen sich durch Zugabe ätzbeständiger Farbstoffe auch Buntätzen erzeugen.

Nach dem Bedrucken der Ätzfarben wird 3—5′ im luftfreien Mather-Platt bei 100—102° gedämpft, dann gewaschen und aviviert.

Reservedruck der Seide. Wie im Kattundruck lassen sich auch auf Seide eine Reihe von Reserveverfahren durchführen: Antimonreserve unter basischen Farben, Pappreserven unter Indigo, selten alkalische Reserven unter Anilinschwarz. Vielfach dienen diese Fabrikationen auch für Halbseide. Eine eigenartige Industrie ist das Reserveverfahren mittels Harzreserve (réserve grasse), welches hauptsächlich in Lyon ausgeübt wird. Die Harzreserve besteht aus Kolophonium, Bienenwachs, Paraffin u. s. w., welche in Benzol, Petroleum oder Terpentin gelöst sind. Der Aufdruck erfolgt von Hand, auf der Perrotine oder auf dem Rouleau, wobei aber besonders tief gravierte Walzen notwendig sind. Nach dem Drucken wird getrocknet und hierauf kalt in sauren oder neutralen Bädern gefärbt, wobei meist basische Farbstoffe wie Fuchsin, Safranin, Methylviolett, Indazin, Viktoriablau u. s. w., allein oder in Mischung, Verwendung finden. Nachher muß die Fettreserve entfernt werden, was durch Lösungsmittel (Benzin oder Naphtha) erfolgt; hierauf wird geschleudert und wohl auch gedämpft, um das Lösungsmittel zu entfernen und eine bessere Fixierung der Farben zu erreichen. Der Fettreserveartikel ist ausgezeichnet durch die Reinheit des erzielten Weiß und durch die vollkommene Übereinstimmung der rechten und linken Seite.

Dann werden im Handdruck auch Zinkstaubreserven verwendet, welche mechanisch und chemisch wirken und überdruckte, spaltbare Farbstoffe beim Bedrucken abwerfen.

Kunstseidendruckerei.

Für den direkten Druck auf Viscoseseide, Glanzstoff, Celta, Stapelfaser, Vistra u. s. w. eignen sich die im Baumwolldruck üblichen Tannin-, Beizen- und Küpenfarben sowie direkte Farben nach den bereits gegebenen Vorschriften.

Auch der Ätzdruck und Buntätzdruck mit Rongalit wird wie auf Baumwolle ausgeführt, ev. unter Verwendung von Katanol O als Fixierungsmittel für basische Farbstoffe, welches man dem Färbebade, in dem die Kunstseide vorgefärbt wird, in gewohnter Weise zusetzt (5—10% vom Warengewicht).

Für Acetatseide können teilweise einzelne Beizenfarben (Gallocyanin- und Chromoxanfarben), basische Farben und Küpenfarben dienen. Im allgemeinen wird es zweckmäßiger sein, besondere für diesen Zweck hergestellte Farben (Cellitechtfarben [*I. G.*], Artisilfarben [*Sandoz*], Cibacetfarben [*Ciba*] u. s. w.) zu benutzen, die

verdickt in gewohnter Weise aufgedruckt und durch ein 1/2stündiges Dämpfen ohne Druck fixiert werden.

Man kann in gewissen Fällen auch ein verdicktes Gemisch von Aminoderivat, kupplungsfähiger Komponente und Nitrit aufdrucken und durch Passieren in einem Säurebad entwickeln (*D. R. P.* 451 049).

Besondere Arbeitsweisen.

Veränderungen der Stoffoberfläche.

Die Druckverfahren bezwecken nicht nur, die durch die Buntweberei erzeugbaren farbigen Effekte nachzuahmen; in gewissen Fällen kann auch durch chemische Einwirkung die Stoffoberfläche derart verändert werden, daß Webereieffekte erzielt werden können. Vor allem kann der Kreppartikel auf dem Druckwege hergestellt werden.

Bei Baumwollware benutzt man die verkürzende Wirkung starker Natronlauge auf die Baumwollfaser (MERCER, DEPOUILLY). Druckt man auf ein dünnes Baumwollgewebe (Batist, Jaconas) mit einer geeigneten Walze (z. B. Streifenwalze) Natronlauge von 30⁰ *Bé* auf, so werden die bedruckten Stellen nach einiger Zeit verkürzt und bewirken dadurch eine Wellung und Kräuselung der nicht bedruckten Stellen. Meist wird die Operation auf bereits bedruckter Ware ausgeführt; hierauf wird gewaschen und mit Essigsäure schwach angesäuert, um durch die Natronlauge ev. veränderte Farben wieder herzustellen. Die Natronlauge kann durch Zusatz geringer Mengen direktziehender Farbstoffe (Geranin, Diamingrün, Chicagoblau u. s. w.) angefärbt werden; man erhält dann bunte Streifen, die mit gekreppten Stellen abwechseln. In anderer Weise kann der Kreppartikel ausgeführt werden, indem man mit der Streifenwalze Gummiverdickung aufdruckt und hierauf durch 30grädige Natronlauge passiert; die Gummiverdickung wirkt dann als Reserve, so daß die Lauge nur an den nicht bedruckten Stellen zur Einwirkung gelangen kann. Der so in großen Mengen erzeugte Artikel besitzt allerdings nicht die mechanische Widerstandsfähigkeit der in der Weberei erzeugten Ware; es ist auch eine scharfe Streckung der Ware zu vermeiden, um kein Verziehen zu bewirken.

Gleichzeitig Kräusel- und Moiréeffekte erhält man nach dem Verfahren von DOSNE (Rev. Gén. Mat. Col. **1**, 364 [1897]), indem man z. B. parallele farbige Streifen, welche durch gleich breite weiße Streifen getrennt sind, aufdruckt, fertigstellt und hierauf einen zweiten Druck gibt, der in einer Gummireserve besteht, die ebenfalls Streifen bildet, aber durch Verschiebung des Stoffes beim Drucken die erste Streifung stellenweise kreuzt. Man passiert hierauf durch starke Natronlauge, wobei Kräuselung eintritt, gleichzeitig aber durch die unregelmäßig aufeinander fallenden Streifungen ein Moiréeffekt hervorgerufen wird. Es sind weitere Varianten dadurch möglich, daß zwischen dem ersten und dem zweiten Druck der Stoff durch Pflatschen gleichmäßig angefärbt wird; dann kann die aufgedruckte Gummireserve als Ätze oder Reserve gebraucht werden.

Auf Wollstoffen läßt sich der Kreppeffekt durch Aufdruck zahlreicher Substanzen bewirken, die allerdings meist nur bei erhöhter Temperatur (speziell beim Dämpfen) wirksam sind, so mit Chlorzink, Rhodansalzen, Zinnchlorür, Hydrosulfit u. s. w. (GRANDMOUGIN, SIEFERT), von denen vornehmlich die beiden erstgenannten Salze Verwendung gefunden haben. Man druckt eine *konz.* Rhodancalciumdruckfarbe (1500 *g* pro 1 *kg* Tragant) auf und dämpft dann mit der Vorsicht, daß der Stoff vollkommen ungespannt sich kräuseln kann, da der geringste Widerstand die Kreppung vereitelt. Auch hier kann man durch Farbstoffzusätze gefärbte glatte Muster neben gewellten ungefärbten Stellen erzeugen (s. *D. R. P.* 101 915).

Auf Seide kann man sowohl mit Schwefelsäure wie mit starker Chlorzinklösung verschiedene Krepp- und Welleffekte erzielen, die auf der verkürzenden Wirkung einer Schwefelsäure von 45–55⁰ *Bé* bzw. einer 20–45⁰ *Bé* starken Chlorzinklösung beruhen.

So erhält man Créponeffekte, indem man Uniseidenstoffe mit Fettreserve bedruckt und hierauf durch Säure zieht; nach dem Entfernen der Reserve kräuselt sich der reservierte Teil infolge des Zusammenziehens der nicht geschützten Stellen des Gewebes. Zweifarbige Muster erhält man durch Ausfärben des mit Reserve bedruckten, dann auch des gekräuselten und entfetteten Gewebes.

Die Verkürzung der Seidenfaser mittels Chlorzinks gestattet auch, in gemischten Wollseidengeweben eigentümliche Reliefeffekte (bosselés) zu erzielen, da die Wolle mit diesem Reagens bei geringerer Konzentration (30–40⁰ *Bé*) keine merkbare Verkürzung erfährt.

Druckt man auf gemischte Gewebe (Wolle und Baumwolle, Baumwolle und Seide) verdicktes Aluminiumchlorid auf, trocknet und carbonisiert, so werden die bedruckten Stellen infolge der Zerstörung der Baumwolle durchscheinender als die übrigen Stellen. Durch verschiedene Kombinationen beim Weben lassen sich natürlich die verschiedenartigsten Effekte erzeugen.

Kreponware, die ebenfalls zum Bedrucken kommt, wird auch in der Weise erzeugt, daß abwechselnd rechts- und linksgedrehte Schußfäden, in denen die Torsion durch Dämpfen nicht fixiert wurde, zur Herstellung des Gewebes benutzt werden. Sobald die Schlichte beim Entschlichten durch warmes Wasser gelöst wird, schnurren die Fäden zusammen und bewirken ein Eingehen des Gewebes in der Breite mit gleichzeitiger Wellung und Kräuselung der Oberfläche, die je nach den Bindungsarten der Gewebe verschiedene Formen aufweisen kann. Die Behandlung dieser Ware verlangt einige Vorsicht bei den Druck- und Färbeoperationen, um ein Verziehen zu verhindern.

Die verschiedenen hier verzeichneten Verfahren sowie eine Reihe weiterer, deren Erwähnung hier zu weit führen würde, betreffen meist Saisonartikel, die nur kurze Zeit großen Erfolg aufweisen und dann jahrelang nicht mehr ausgeführt werden.

Druck gemischter Gewebe.

In den vorstehenden Kapiteln ist die Druckerei der drei wichtigsten Fasern, der Baumwolle, Wolle und Seide, besprochen worden. Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, daß auch gemischte Gewebe von der Druckereiindustrie veredelt werden, was eine genaue Kenntnis des zu verarbeitenden Materials voraussetzt.

Halbwolle. Die halbwollenen Stoffe bestehen aus baumwollener Kette mit wollenem Einschlag und werden vor dem Drucken in ähnlicher Weise wie Wollmusselin geseift, geschwefelt und gechlort. Sehr gute Resultate liefert auch das Bleichverfahren mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd[1]. Früher war auch eine Zinnpräparation üblich, die besonders für Holzfarben vorteilhaft war; man gibt auch jetzt noch vielfach eine Präparation mit Natriumstannat (5 *g* pro 1 *l*) und nachfolgendem Trocknen.

Zum direkten Aufdruck benutzt man basische Farbstoffe, mit Tannin fixiert, sowie direktziehende Farben, denen man Glycerin und phosphorsaures Natrium als Fixationsmittel zufügt. Selten werden Beizenfarben verwendet. Die Entwicklung der Farben erfolgt durch Dämpfen, wobei auf den Feuchtigkeitsgrad der Ware und des Dampfes entsprechend Rücksicht zu nehmen ist. Nach dem Dämpfen passiert man durch Brechweinstein, um die basischen Farben zu fixieren, und wäscht.

Der Ätzdruck wird auf vorgefärbter Ware mit Zinnsalzätzen oder Hydrosulfitätzen ausgeführt; letztere sind vorzuziehen, da von ihnen keine Schwächung der Faser zu befürchten ist. Die Färbungen müssen nach den Methoden der Halbwollfärberei ausgeführt werden, indem man entweder Halbwollfarbstoffe benutzt, welche beide Farben gleich anfärben, oder nach dem Zweibadverfahren arbeitet, bei dem z. B. erst die Baumwolle, dann die Wolle in einem weiteren Bad gefärbt wird. Dieses Verfahren gestattet natürlich auch, auf Baumwolle und Wolle verschiedene Farben (Changeant) zu erzielen.

Für den illuminierten Schwarzartikel kann übrigens auch der PRUD'HOMME-Artikel zur Verwendung kommen (POKORNY).

Nach denselben Prinzipien werden auch Kunstwollstoffe bedruckt sowie die als Mohär bekannten Gewebe, welche aus baumwollener Kette mit Mohärwolle als Einschlag bestehen. Die Sprödigkeit der Mohärfaser bietet übrigens beim Drucken erhebliche Schwierigkeiten.

Halbseide. Vielfach werden halbseidene Stoffe mit Atlasbindung bedruckt, bei denen die Seide auf der rechten Seite überwiegt, wodurch der Eindruck ganz seidener Gewebe erzeugt wird. In vielen Fällen wird man für solche Stoffe die für Baumwolle üblichen Farben verwenden können; doch müssen diese mitunter entsprechend abgeändert werden. Man gebraucht also basische Farben, direktziehende

[1] Über Halbwolldruck vgl. J. POKORNY, Bull. Soc. Ind. Mulh. **70**, 112 [1900].

Farben und Beizenfarben; letztere z. B. im Möbelstoffdruck, der wie beim Kattundruck erfolgt. Hervorgehoben sei nur die Schwierigkeit, mitunter vollkommen glatte Böden zu erhalten; auch hier empfiehlt es sich, gegebenenfalls durch Wasserwalze eine Ebnung der Drucke zu erzielen. Auf solche Stoffe lassen sich weiter eine Reihe der im Kattundruck üblichen Druckverfahren verwenden, so Anilinoxydationsschwarz, dann Diphenylaminschwarz; weiter kann der PRUD'HOMME-Artikel mit weißen und bunten Ätzen ebenfalls auf Halbseide übertragen werden.

Verhältnismäßig selten werden solche baumwollene Stoffe zu bedrucken sein, in denen nur wenige Seideneffektfäden vorkommen; in diesem Fall kommen nur Baumwolldruckfarben in Betracht. Bezüglich der Bleichung der halbseidenen Gewebe sei bemerkt, daß sie zur Entfettung kochend geseift und dann mittels alkalischen Wasserstoffsuperoxyds gebleicht werden. Behandlung mit ätzalkalischen Bädern und Chlor ist ausgeschlossen. Empfehlenswert ist auch die Anwendung von Seifenbädern unter Zusatz von Magnesia und Wasserstoffsuperoxyd, welche gute Resultate liefert.

Für den Ätzdruck verwendet man Hydrosulfitätzen, welche auf ätzbaren Böden sowohl weiße wie bunte Ätzen liefern. Das Ausfärben der Halbseide erfolgt in der für diese Gewebe üblichen Weise, meist durch 2bädiges Färben, welches gestattet, auf beiden Fasern Farbengleichheit oder gegebenenfalls verschiedene Farben zu erzielen.

Verschiedenes.

Handelt es sich um das Bedrucken von Woll- und Seidengeweben, so werden wohl hauptsächlich Wollfarben in Betracht kommen; doch sind auch hier einige Vorsichtsmaßregeln zu beobachten, da bei Gemischen von Anilinfarben die Seide sich mitunter anders anfärben kann als die Wolle. So wird z. B. für Schwarzböden ein Seidenwollschwarz empfohlen; aus demselben Grunde dient auch noch Orseilleextrakt für Granatböden im Handdruck.

Das Bedrucken von Leinenware kann, soweit es ausgeführt wird, in der Art geschehen, wie dies bei der Baumwolle geschildert wurde, da die Leinenfaser als Pflanzenfaser auch aus Cellulose besteht. Für Wandteppiche, Portieren u. s. w. werden vielfach Gobelinimitationen auf Jutegewebe ausgeführt; man benutzt dann lichtechte Farben, die meist durch Handdruck aufgetragen werden. Da Waschechtheit nicht nötig ist, wird nach dem Drucken nur im Mather-Platt gedämpft und dann sofort appretiert (kalandriert).

Besondere Industrien sind dann die Druckerei von Hutstümpfen, von Strümpfen, von Pferdedecken u. s. w., die entweder von Hand oder auf speziellen Maschinen erfolgt. Die Auswahl der Farben richtet sich nach dem Material und dem beabsichtigten Zweck; es muß hier von Einzelheiten abgesehen werden.

Zeitweise wird auch viel Kettendruck ausgeführt, in dem die Kette vor dem Verweben entsprechende Muster erhält, wodurch ein eigenartiger Effekt beim Fertigstellen erzielt wird. Man führt z. B. für die Bänderindustrie sowohl direkten Druck auf seidenen Ketten wie auch Ätzdruck auf dunklen Böden (schwarz, blau, braun u. s. w.) aus. Die Ausführung erfordert große Vorsicht, damit keine Kettenbrüche auftreten; die Kettenfäden sind stellenweise durch einzelne Schußfäden verbunden, um den Zusammenhalt zu bewirken. Dann werden auch fertige Seidenbänder bedruckt; soll das bedruckte Muster zu Samt aufgeschnitten werden, so muß Tragantverdickung hierzu genommen werden, damit keinerlei Härte entsteht.

Die koloristische Seite der Druckerei. Die in den vorhergehenden Kapiteln ausgeführten Methoden bilden gewissermaßen nur die Elemente, die der Kolorist zum Illuminieren der Gewebe benutzt. Es kommt nämlich noch eine künstlerische Frage hinzu, die nur gestreift werden kann, da sie der literarischen Behandlung in gedrängter Form und ohne Musterbeilage schwer zugänglich ist. Vor allem maßgebend sind hier langjährige Erfahrung sowie angeborener oder erworbener Kunstsinn, die harmonische Farbenzusammenstellungen zu erzeugen

gestatten, welche den Geschmack der Kundschaft befriedigen und den Absatz bedingen. Es lassen sich allgemeine Regeln kaum aufstellen, weil die Kolorite und Farbenzusammenstellungen nicht nur den subjektiven Ausdruck des künstlerischen Gefühls des Koloristen darstellen, sondern auch, weil die Farben sich nach den Gegenden und der Bevölkerung im weitgehenden Maße ändern. So verlangt der Orient und der Süden grelle und lebhafte Farben, welche in der dortigen Beleuchtung nichts Abstoßendes bieten, während im Norden mehr gedämpfte Töne beliebt sind.

Will man eine Klassifizierung der in der Druckerei gebräuchlichen Muster vornehmen, so sei bemerkt, daß man im Kattundruck hauptsächlich Hemdenartikel, Kleiderstoffe und Möbelstoffe unterscheidet. Die Trennung hat natürlich nichts Absolutes und läßt noch andere Arten zu (Futterstoffe, Deckenartikel, Tüchelfabrikation u. s. w.).

Der Hemdenartikel besteht meist aus einfachen, einfarbigen Mustern, Tüpfeln, größeren oder kleineren Tupfen, Strichen, Streifen u. s. w., die in echten Farben, Anilinschwarz, Alizarinrot, Alizarinrosa, Alizarinviolett, ausgeführt werden; neuerdings verwendet man hauptsächlich Küpenfarben: Indigo, Indanthren, Algol-, Ciba- und Helindonfarben. Es werden auch 2farbige Kombinationen gebraucht: rot und schwarz, rot und blau u. s. w.

Ebenfalls sehr echt ist der Deckenartikel, der ähnliche Farben aufweist wie der Hemdenartikel, meist ein- und zweifarbig ist, aber viel gedecktere, eigenartige Muster verlangt.

Sehr wichtig ist der Kleiderstoffartikel, der vom einfarbigen Genre bis zu den mehrfarbigen Zusammenstellungen vertreten ist. Zu den einfarbigen gehören z. B. die weißen Ätzmuster auf Anilinschwarz, Pararot, Bordeaux, Indigoblau u.s.w. Die vom Zeichner gelieferte Vorlage wird eben in den verschiedensten Tönen: Schwarz, Rot, Blau, Granat u. s. w. durchgeführt, wobei einzelne Farben, wie die eben genannten, zu den klassischen Artikeln gehören, während andere, um den wechselnden Ansprüchen der Mode, der Kundschaft u. s. w. zu genügen, nach entsprechenden Vorlagen sich richten.

Noch vielseitiger wird der Buntdruckartikel bei mehrfarbigen Mustern, wo die verschiedensten Farbenzusammenstellungen in Betracht kommen können. Eine gegebene Zeichnung kann daher in verschiedener Weise interpretiert werden; es können, wie der Fachausdruck lautet, verschiedene Varianten erzeugt werden, wobei dem Kunstsinn der Koloristen ein weiter Spielraum gelassen wird. Immerhin muß doch bemerkt werden, daß nicht jede Farbenzusammenstellung harmonisch wirkt und daß hier die Einhaltung gewisser Regeln befolgt werden muß, um zu einer künstlerisch wirkenden Musterung zu gelangen. Es ist vor allem ein richtiges Abtönen der verschiedenen Farben gegeneinander notwendig, um die nötige Differenzierung zu erzielen. Ganz besonders wichtig ist dies z. B. bei den Varianten Ton in Ton (Camaïeu). In dieser Beziehung stimmt die Druckerei vollkommen überein mit den graphischen Künsten, bei denen dieselben Anforderungen gestellt werden. An die Kleiderstoffartikel werden meist nur mittlere Echtheitsansprüche gerichtet, da vielfach lebhafte Töne nötig sind, die besonders bei Blumenmustern nur mit basischen Farbstoffen erreicht werden können.

In ähnlicher Weise wird auch der Wollmusselinartikel erhalten, dessen Muster und Kolorite vielfach den im Kattundruck üblichen entsprechen.

Der Möbelartikel erfordert dagegen vor allem ausgezeichnete Lichtechtheit; es kommen zu seiner Ausführung meist Beizenfarben in Betracht, die entweder allein oder gemischt verwendet werden. Der Möbelartikel unterscheidet sich von dem Kleiderstoffartikel nicht nur in den verwendeten Farben, sondern hauptsächlich in den Mustern; auch hier gibt es einfarbige Muster (Jouy) bis 12farbige Muster, soweit Walzendruck in Betracht kommt. Im Handdruck ist die Farbenzahl nicht mehr begrenzt, und es werden hier z. B. Gobelinimitationen ausgeführt, welche in künstlerischer Hinsicht den weitestgehenden Ansprüchen genügen.

Die Art, wie das Bemustern erfolgt, wurde bei Herstellung der Druckfarben bereits angedeutet. Es sind in den verschiedenen Farbengattungen die verschiedensten Töne: Rot, Blau, Gelb, Grün u. s. w. vertreten, aus denen man durch Coupierung mit Verdickung einerseits hellere Töne, andererseits durch Mischung von 2 Farben in entsprechendem Verhältnis Mischtöne herstellen kann. Auch wurde bereits angedeutet, daß man beim Mischen nur gleichartige Farben verwenden soll; es können aber in einem Muster ganz gut basische Farben neben Chromfarben und direktziehenden Farben gleichzeitig dienen. Die jeweilige Auswahl hängt von verschiedenen Faktoren ab, die hier ausführlich nicht besprochen werden können. Auch die Reihenfolge der Farben beim Drucken ist nicht gleichgültig; auch hier müssen soweit wie möglich die hellen bzw. lebhaften Farben zuerst gedruckt werden; erst in letzter Hand die dunkelste Farbe, insbesondere die Böden.

Ein erfahrener Kolorist kennt nun meistens seine Farben derartig, daß er ohne Vorproben die betreffenden Farben in der entsprechenden Stärke direkt angeben kann, wofür eben besondere Abkürzungen und Zeichen üblich sind. Die in der Farbküche richtig hergestellten Druckfarben ergeben dann das vorausgesehene Ergebnis. Immerhin ist bei Neumusterungen oder bei großen Partien Ware stets anzuraten, eine Vorprobe zu machen, um ev. stets mögliche Irrtümer oder Verwechslungen zu verhindern.

Vielfach wird in den Druckfabriken so gearbeitet, daß Musterkollektionen in den verschiedensten Artikeln auf verschiedenen Stoffen hergestellt werden, die dann der Kundschaft vorgelegt werden und auf welche die Bestellungen erfolgen. Es ist dann bei Ausführung der Ware natürlich notwendig, daß diese mit den Vorlagen möglichst übereinstimmt, da Unstimmigkeiten in den Farben leicht zu Differenzen Anlaß geben können, obgleich die Ansprüche hier vielleicht nicht ganz so weitgehend sind, wie z. B. in der Glattfärberei.

Literatur: A. AXMACHER, Praktischer Führer durch den Zeugdruck. 2 Bände. Hannover 1908. – BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK, Indanthrenfarbstoffe im Druck. – BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK, Grundzüge für die Verwendung der Farbstoffe der *BASF* auf dem Gebiete der Druckerei. Ludwigshafen 1921. – FR. BAYER & CO., Die Beizenfarbstoffe der Farbenfabriken vorm. FR. BAYER & CO. in Druckerei und Färberei. Elberfeld 1898. – FR. BAYER & CO., Die Wollfarbstoffe der Farbenfabriken vorm. FR. BAYER & CO. im Wolldruck. Elberfeld 1898. – FR. BAYER & CO., Tabellarische Übersicht der Eigenschaften und Anwendung der Farbstoffe der *I. G.* Werkfarbenfabr. vorm. FR. BAYER & CO., IV. Teil, Zeugdruck, 3. Aufl. 1926. – F. BERNER, Die Druckerei in ihrem ganzen Umfang auf Wollen-, Halbwollen-, Seide- und Filzstoffen, samt der Buntdruckerei. Stuttgart 1853. – L. CASSELLA & CO., Die Druckerei von Baumwollgeweben mit den Farbstoffen von L. CASSELLA & CO. Frankfurt 1925. – F. CRACE-CALVERT, Dyeing and Calicoprinting. London 1876. – W. CROOKES, A practical handbook of dyeing and calicoprinting. London 1874. – W. CROOKES, Dyeing and tissue printing. London 1882. – J. DÉPIERRE, Traité de la teinture et de l'impression des matières colorantes artificielles. 5 Bände. Paris 1891–1903. – J. DÉPIERRE, Traité du fixage des couleurs par la vapeur. Paris 1879. – J. DÉPIERRE, L'impression des tissus spécialement l'impression à la main à travers les âges et dans les divers pays. Mülhausen 1910. – DISERENS, Les rongeants et les réserves. Paris 1925. – DOLLFUS-AUSSET, Matériaux pour la coloration des étoffes. Paris 1865. – G. DUERR und TURNBULL, Bleaching and Calicoprinting. 1890. – W. ELBERS, Die Bedienung der Arbeitsmaschinen zur Herstellung bedruckter Baumwollstoffe. Braunschweig 1909. – R. ERNST, Praktische Anleitung zur Bleicherei und Druckerei von Jutestoffen aller Art. Leipzig 1887. – FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING, Die Teerfarbstoffe der FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING auf dem Gebiete der Baumwolldruckerei. Höchst 1925. – R. FORRER, Die Zeugdrucke der byzantinischen, romanischen, gotischen und späteren Kunstepochen. Straßburg 1894. – R. FORRER, Die Kunst des Zeugdrucks vom Mittelalter bis zur Empirezeit nach den Urkunden und alten Originaldrucken. Straßburg 1898. – A. GANSWINDT, Katechismus der Färberei und des Zeugdrucks. Leipzig 1904. – G. GEORGIEVICS, R. HALLER, LICHTENSTEIN, Handbuch des Zeugdruckes. Leipzig 1927. – C. F. GUIGNET, F. DOMMER und E. GRANDMOUGIN, Teinture et impression. Paris 1895 (vergriffen). – JOCLET, Die Woll- und Seidendruckerei in ihrem ganzen Umfang. Wien 1879. – H. KIELMEYER Die Entwicklung der Anilinschwarz in der Druckerei und Färberei. Leipzig 1893. — E. KNECHT und J. B. FOTHERGILL, The Principles and Practice of Textile Printing. 2. Aufl. 1924. – W. H. v. KURRER und R. ENGELS, Färberei und Druckerei. Leipzig 1874. – W. H. v. KURRER, Die Druck- und die Färbekunst in ihrem ganzen Umfang. 3 Bände. Wiese 1848–1850. – W. H. V. KURRER, Geschichte der Zeugdruckerei. Nürnberg 1844. – E. LAUBER, Handbuch des Zeugdrucks. 4 Bände. Leipzig 1902–1908. – AD. LEHNE, Textilchemische Erfindungen. Wittenberg 1927/28. – E. NÖLTING und A. LEHNE, Anilinschwarz und seine Anwendung in Färberei und Zeugdruck. Berlin 1904. – J. PERSOZ, Traité théorique et pratique de l'impression des tissus. 4 Bände. Paris 1846. – M. PRUD'HOMME, Teinture et impression. Paris 1894. – F. F. RUNGE, Die Kunst zu drucken. 1842. – A. SANSONE, Der Zeugdruck. Berlin 1890. – M. P. SCHÜTZENBERGER, Traité des matières colorantes et leur application à la teinture et à l'impression. Paris 1867. – H. SILBERMANN, Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Technologie der Gespinstfasern. 2 Bände. Dresden 1901–1903. – Soc. Ind. Mulhouse, Histoire documentaire de l'industrie de Mulhouse. Mülhausen 1900. – Soc. Ind. Mulhouse, L'industrie et le Commerce á Mulhouse et dans le Haut-Rhin de 1900–1926. Mülhausen 1927. – V. H. SOXHLET, Die Praxis der Anilinfärberei und Druckerei auf Baumwollwaren. Wien 1890. – G. STEIN, Die Bleicherei, Druckerei, Färberei und Appretur der baumwollenen Gewebe. Braunschweig 1883. – TRIAPKINE, Rongeage du rouge turc par la méthode alcaline. Paris 1897. – B. F. WHARTON und V. H. SOXHLET, Die Kattundruckerei. Wien 1892. – H. ZÜBLIN, 40 Jahre Kattundruck (Receptur, Produktion, Akkord, Kalkulation). St. Gallen 1927.

E. Grandmougin.

Berichtigung.

In Band 2 und 3 dieses Werkes sind eine Anzahl Beiträge, nämlich

Benzonaphthol	Band II,	Seite 283
Benzosalin	„ II,	„ 285
Biebricher Scharlach R med. . . .	„ II,	„ 303
Biomalz	„ II,	„ 394
Bioson	„ II,	„ 394
Biox-Sauerstoffbad	„ II,	„ 394
Biox-Zahnpasta	„ II,	„ 395
Bismolan	„ II,	„ 395
Blutan	„ II,	„ 531
Borovertin	„ II,	„ 569
Bromural	„ II,	„ 680
Byrolin	„ II,	„ 720
Cardiotonin	„ III,	„ 109
Cerolin	„ III,	„ 181
Chinaphenin	„ III,	„ 197
Chineonal	„ III,	„ 198
Chloretone	„ III,	„ 319
Choleratropfen	„ III,	„ 376
Codeonal	„ III,	„ 456
Conephrin	„ III,	„ 457
Coryfin	„ III,	„ 459
Creolin	„ III,	„ 460
Creosotal	„ III,	„ 460
Crurin	„ III,	„ 462
Cystopurin	„ III,	„ 518

mit dem Namen des Sachbearbeiters der 1. Auflage *„Zernik“* bezeichnet worden. Auf Wunsch des Herrn Dr. *F. Zernik* in Würzburg wird hiermit richtiggestellt, daß die vorliegende Bearbeitung dieser Beiträge nicht von ihm herrührt.